

# Coefficient Seebeck en présence de fluctuations d'onde de densité de charge

par

Moctar MBODJI

Mémoire présenté au département de physique  
en vue de l'obtention du grade de maître ès science (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES  
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 31 juillet 2019

Le 30 juillet 2019

*le jury a accepté le mémoire de M. Moctar MBODJI dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Claude Bourbonnais  
Directeur de recherche  
Département de physique

Professeur Patrick Fournier  
Membre interne  
Département de physique

Professeur André-Marie Tremblay  
Président rapporteur  
Département de physique

# Dédicaces

Avant tout, je remercie Dieu Le Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail malgré toutes les difficultés que j'ai rencontrées.

Je dédie ce modeste travail :

À Mon cher père , El hadji Youssouph Amadou MBODJI qui nous a quitté à peine après que j'ai entamé le projet. J'ai une pensée pieuse pour lui du fait qu'il m'a toujours encouragé et conseillé jusqu'à ce que je puisse venir intégrer l'Université de Sherbrooke et réaliser ce travail ;

À ma chère mère, Oumou Kourssoum SY, que je ne cesse de remercier pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Non seulement, elle m'a porté courageusement dans son ventre, mais elle m'a inculqué les valeurs de courage, de patience, de travail qui ont fait de moi l'homme ambitieux et déterminé que je suis devenu. Que Dieu lui accorde une récompense de choix pour tout ce qu'elle a fait pour moi ;

À mes frères ;

À mes sœurs ;

À mes tantes ;

À ma grande famille ;

À tous mes amis ;

À la famille de Montréal notamment Ciré Aw et son épouse Fatoumata Abou Dia ;

À la famille Sy notamment Souleymane Sy et la famille Aw de Pikine qui ont bien voulu m'accueillir durant mon cursus secondaire ;

À tous mes camarades d'études surtout ceux de ma promotion, à la Faculté des Sciences, particulièrement le Département de Physique et tous ceux que j'ai eu à connaître durant ces années d'études.

# Sommaire

Ce travail est consacré au calcul du coefficient Seebeck pour le conducteur organique quasi-unidimensionnel  $TTF - TCNQ$ , lequel présente une transition de Peierls sur la chaîne de  $TCNQ$  à 54 K et des fluctuations structurales unidimensionnelles à partir de 150 K. Ainsi, les travaux présentés dans ce mémoire utilisent la théorie de Landau-Ginzburg des fluctuations du paramètre d'ordre  $\Delta$  dans une approche de Boltzmann linéarisée pour le calcul du coefficient Seebeck.

Le mécanisme de l'instabilité de Peierls pour un métal unidimensionnel ainsi que les différentes expériences de conductivité, de susceptibilité et du coefficient Seebeck du complexe  $TTF - TCNQ$  sont passés en revue.

Nous abordons ensuite la théorie de Landau-Ginzburg des fluctuations et l'approche de Boltzmann au coefficient Seebeck. Ainsi, les différentes propriétés comme la longueur de corrélation, le paramètre d'ordre, la susceptibilité d'onde de densité de charge, le temps de vie des quasi-particules et le coefficient de Seebeck sont calculés numériquement en fonction de la température.

Les résultats obtenus pour les temps de vie des quasi-particules et le coefficient Seebeck sont présentés et comparés à ceux des expériences sur le  $TTF - TCNQ$  à différentes pressions hydrostatiques. Ces calculs ont été faits sous les logiciels Matlab et Python.

# Remerciements

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur André-Marie Tremblay pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi. Je le remercie surtout pour m'avoir donné de précieux conseils et pour m'avoir fortement soutenu lors des réunions du comité.

Je présente aussi mes sincères remerciements au Professeur Patrick Fournier, pour avoir voulu faire partie de mon comité de suivi. Je le remercie également pour m'avoir fourni son expertise, son soutien lors des réunions du comité et pour ses deux cours sur la matière condensée lesquels ont beaucoup contribué à la réussite de ce travail.

Je désire exprimer ma sincère gratitude à mon superviseur, le Professeur Claude Bourbonnais, pour son appui généreux à la réalisation de ce travail, pour les connaissances exceptionnelles dans le domaine qu'il a partagées avec moi, sa passion sans faille pour la recherche, sa remarquable supervision et son rigoureux mentorat. J'apprécie sincèrement sa grande disponibilité, sa grande patience et ses encouragements durant mes études de Maîtrise.

Je réserve une mention singulière à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail. Que tous ceux et celles qui m'ont aidé et soutenu durant tout mon parcours trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus profonds ; car l'aboutissement de cet oeuvre est le fruit de riches échanges avec de nombreuses personnes dont je ne pourrais citer tous les noms. C'est pourquoi, je ne saurais terminer sans demander l'indulgence de toutes les personnes que je n'ai pas pu remercier nommément.

En dernier lieu, je tiens à remercier le Conseil National en Sciences et en Génie du Canada (CRSNG) et le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) pour leur soutien financier.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>iii</b>
<b>1 Instabilité de Peierls : le <math>TTF - TCNQ</math> comme exemple</b>	<b>4</b>
1.1 Transition de Peierls . . . . .	4
1.2 Structures cristalline, moléculaire et électronique du composé $TTF-TCNQ$ . . . . .	6
1.3 Quelques expériences importantes sur le conducteur organique $TTF - TCNQ$ . . . . .	9
1.3.1 Conductivité du $TTF - TCNQ$ . . . . .	10
1.3.2 Diffusion des rayons X et de neutrons : fluctuations structurales unidimensionnelles . . . . .	10
1.3.3 Susceptibilités magnétiques locales . . . . .	13
1.3.4 Coefficient Seebeck du $TTF - TCNQ$ . . . . .	14
1.4 Résumé . . . . .	16
<b>2 Théorie Landau-Ginzburg des fluctuations d'onde de densité de charge</b>	<b>17</b>
2.1 Modèle Electron-Phonon . . . . .	18
2.2 Fonctionnelle d'énergie libre Landau-Ginzburg . . . . .	21
2.3 Fluctuations et méthode de la matrice de transfert . . . . .	27
2.3.1 Longueur de corrélation . . . . .	30
2.3.2 Fluctuations du paramètre d'ordre . . . . .	31
2.3.3 Susceptibilité d'onde de densité de charge . . . . .	32
2.4 Résumé . . . . .	38
<b>3 Coefficient Seebeck approche de Boltzmann</b>	<b>39</b>
3.1 Équation de Boltzmann en présence d'interaction électron-phonon . . . . .	40
3.1.1 Linéarisation de l'équation de Boltzmann . . . . .	41
3.2 Coefficient Seebeck . . . . .	48
3.3 Résumé . . . . .	53
<b>4 Application et comparaison théorie - expérience</b>	<b>54</b>
4.1 Résultats de simulations à une dimension . . . . .	54

4.2	Résultats de simulations du coefficient Seebeck à 2D et à 3D . . . . .	57
4.3	Comparaison entre théorie et expérience . . . . .	62
4.4	Résumé . . . . .	65
<b>Conclusion</b>		<b>66</b>
<b>A</b>	<b>Évaluation de la susceptibilité du gaz d'électrons libres</b>	<b>69</b>
<b>B</b>	<b>Solution par matrice de transfert dans la limite des basses températures</b>	<b>73</b>
<b>C</b>	<b>Expression du coefficient Seebeck pour un matériau avec deux types de porteurs</b>	<b>75</b>
<b>D</b>	<b>Calcul du potentiel chimique pour <math>TTF - TCNQ</math></b>	<b>77</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>80</b>



# Liste des figures

1	Effet Seebeck [1]. . . . .	1
1.1	Formation de l'onde densité de charge (ODC) d'un métal unidimensionnel de bande au quart-remplie ( $k_F = \frac{\pi}{4a}$ ) (a) ; ouverture d'un gap à $\pm k_F$ pour une ODC de vecteur d'onde $2k_F = \frac{\pi}{2a}$ (b) [2]. . . . .	5
1.2	Structure d'un plan du complexe moléculaire $Pt(CN)_4$ (figure de gauche), et chaîne linéaire de KCP (figure de droite) [3]. . . . .	6
1.3	Molécules de <i>TTF</i> et de <i>TCNQ</i> . . . . .	7
1.4	Cellule d'électrocrystallisation [4]. . . . .	8
1.5	Dispersion d'énergie électronique pour <i>TTF</i> – <i>TCNQ</i> [5]. . . . .	9
1.6	Empilement des molécules <i>TTF</i> et <i>TCNQ</i> suivant l'axe d'anisotropie b [6]. . . . .	9
1.7	Variation de la conductivité selon l'axe b des chaînes du composé <i>TTF</i> – <i>TCNQ</i> en fonction de la température [6, 7]. . . . .	11
1.8	Intensité de la diffusion diffuse des rayons X en fonction de la température pour les vecteurs d'onde $2k_F$ ( <i>TCNQ</i> ) et $4k_F$ ( <i>TTF</i> ) [6]. . . . .	12
1.9	Spectre de dispersion du cristal de <i>TTF</i> – <i>TCNQ</i> . La courbe encadrée met en évidence l'anomalie de Kohn à 84 K [3]. . . . .	12
1.10	Susceptibilités magnétiques locales des chaînes de <i>TTF</i> , <i>TCNQ</i> et totale du complexe <i>TTF</i> – <i>TCNQ</i> [3]. . . . .	13
1.11	Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour le <i>TTF</i> – <i>TCNQ</i> à pression ambiante [8]. . . . .	14
1.12	Variation des coefficients Seebeck mesurés en fonction de la température avec différentes pressions [9]. . . . .	15
2.1	Processus interaction électron-phonon. . . . .	20
2.2	Spectre linéarisé du gaz électronique 1D. $E_0$ est la largeur de bande [3]. . . . .	21
2.3	Particule dans un double puits de potentiel [5]. . . . .	30
2.4	Variation de la longueur de corrélation des fluctuations en fonction de la température. . . . .	31
2.5	Variation de la longueur de corrélation des fluctuations à très basse température. . . . .	31

2.6	Fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre ( $\sqrt{\langle  \psi^2  \rangle}$ ) en fonction de la température . . . . .	33
2.7	Évolution de l'inverse de la susceptibilité (normalisée) d'onde de densité de charge à une dimension, $\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)$ , en fonction de la température. . . . .	34
2.8	Variation des susceptibilités inverses 1D, 2D et 3D en fonction de la température. . . . .	38
3.1	Interaction électron-phonon. Gauche(droite) : un phonon (ligne ondulée) est absorbé ou émis par un électron de vecteur d'onde $k$ qui passe à l'état $k \pm q$ [10]. . . . .	41
4.1	Évolution du temps de vie $\bar{\phi}_k$ en fonction du vecteur d'onde $k$ à différentes températures $t$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum. . . . .	55
4.2	Évolution du temps de vie $\bar{\phi}_k$ en fonction du vecteur d'onde $k$ , à différentes températures $t$ avec une attention particulière proche de $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum. . . . .	56
4.3	Comparaison entre le coefficient Seebeck associée à la contribution de bande ( $Q_0$ ) et le coefficient Seebeck total ( $Q$ ), à différentes températures champ moyen $T_c^0$ à 150 K, 200K et 300K. . . . .	57
4.4	Variation du temps de vie $\bar{\phi}_k^{2D}$ en fonction du vecteur d'onde $k$ à différentes températures $t$ , avec une attention particulière proche de $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum. . . . .	58
4.5	Variation du temps de vie $\bar{\phi}_k^{3D}$ en fonction du vecteur d'onde $k$ à différentes températures $t$ , avec une attention particulière proche de $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum. . . . .	59
4.6	Comparaison entre les temps de vie $\bar{\phi}_k$ , $\bar{\phi}_k^{2D}$ et $\bar{\phi}_k^{3D}$ à différentes températures. Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures. . . . .	60
4.7	Évolution des coefficients Seebeck $Q_0$ , $Q_{1D}$ et $Q_{2D}$ en fonction de la température. . . . .	61
4.8	Variation des coefficients Seebeck $Q_0$ , $Q_{1D}$ , $Q_{2D}$ et $Q_{3D}$ en fonction de la température. . . . .	61
4.9	Variation du coefficient Seebeck mesuré en fonction de la température pour le $TTF - TCNQ$ à $P = 1\text{bar}$ [8]. $T_c^0 = 150\text{K}$ est la température de l'apparition des fluctuations en R-X et $T_c = 54\text{K}$ est la température de transition. . . . .	63

4.10	Variation des coefficients Seebeck $Q_0$ , $Q_{1D}$ , $Q_{2D}$ et $Q_{3D}$ en fonction de la température. . . . .	63
4.11	Variation du coefficients Seebeck 3D calculé en fonction de la température avec différentes largeurs de bande $w = 4t_0$ . . . . .	64
4.12	Variation des coefficients Seebeck mesurés en fonction de la température avec différentes pressions [9]. . . . .	64
D.1	Variation du potentiel chimique ( $\mu'$ ) en fonction de la température réduite $t = \frac{T}{T_c^0}$ . Ici $T_c^0 = 150K$ . . . . .	78
D.2	Variation du vecteur d'onde de Fermi ( $k_F$ ) en fonction de la température réduite $t = \frac{T}{T_c^0}$ . . . . .	79

# Introduction

Les effets thermoélectriques ont été découverts au cours du 19e siècle [1, 11]. Parmi ces effets, nous avons particulièrement l'effet Seebeck qui a été découvert par le physicien allemand Thomas Johan Seebeck en 1821 [1, 12, 13]. Ainsi, ce phénomène correspond à l'apparition d'une tension électrique produite par une différence de température entre les jonctions de plusieurs corps conducteurs [1]. En effet, pour bien comprendre ce phénomène, considérons la figure (1.1) qui représente deux matériaux a et b de nature différente reliés entre eux par deux jonctions de température  $T$ . Une des jonctions est portée à la température  $T_1$  tel que  $T_1 > T$ . Alors, une différence de tension apparaît entre les jonctions froide et chaude [1]. Cette tension qui apparaît sous cet effet, dépend donc de la différence de température bien sûr, mais également des matériaux que nous avons en place. Ainsi, pour chaque matériau, nous pouvons définir un coefficient de Seebeck. Il est exprimé en  $\text{VK}^{-1}$  et caractérise la différence de potentiel (en volt) résultant d'un écart de 1 K.

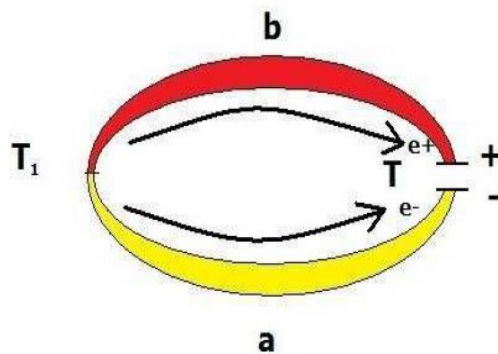


FIGURE 1 – Effet Seebeck [1].

L'effet Seebeck, aussi appelé pouvoir thermoélectrique, a connu plusieurs applications. En effet, une des applications est la mesure de la température. Une autre application est celle du thermo générateur. Dans cette dernière application, la thermoélectricité transforme n'importe quelle source de chaleur en générateur électrique. Ce qui nous permet de recharger nos montres électroniques avec la chaleur corporelle ou produire du courant avec tout ce qui chauffe, de la machine-outil au moteur d'une voiture [1].

En plus des applications, il y a aussi des aspects plus fondamentaux. Parmi ces derniers, il y en a un qui sera au centre du présent projet, soit l'étude de l'impact de fluctuations structurales sur le coefficient Seebeck.

La théorie de Sommerfeld [14], nous permet d'avoir l'expression de cette grandeur pour un gaz d'électrons libres :

$$Q_0 = -\frac{\pi^2}{2} \frac{k_B}{e} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) \quad (1)$$

montrant ainsi une dépendance linéaire en fonction de la température.  $Q_0$  ici est le coefficient Seebeck,  $k_B$  et  $\epsilon_F$  sont respectivement la constante de Boltzmann et l'énergie de Fermi. Cependant, pour une instabilité structurale de type Peierls, dans un métal quasi-unidimensionnel, l'état métallique est caractérisé par des fluctuations structurales qui affectent les propriétés électroniques, et cette expression ne tient pas en compte de l'influence des fluctuations du réseau sur la variation en énergie du temps de relaxation des électrons [8]. Cette influence est prise en compte dans l'expression obtenue par Mott dans une approche de Boltzmann en approximation du temps de relaxation [15],

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \\ &= Q_0 - \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \ln \tau(\epsilon)}{\partial \epsilon}. \end{aligned} \quad (2)$$

$\sigma$  et  $\tau$  sont respectivement la conductivité et le temps de relaxation des porteurs de charges du composé en raison des collisions.

Ainsi, l'objectif visé dans ce projet est de calculer au-delà de l'approximation du temps de relaxation l'influence de ce terme qui est habituellement négligé.

Nous appliquerons le calcul au conducteur organique quasi-unidimensionnel *TTF* –

*TCNQ*, lequel présente une transition de Peierls sur la chaîne de *TCNQ* à 54 K [16] et des fluctuations structurales unidimensionnelles sous 150 K [17].

Dans notre travail, le premier chapitre sera consacré à l'étude de la théorie sur l'instabilité de Peierls avec comme exemple le sel à transfert de charge *TTF – TCNQ*. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la théorie de Landau-Ginzburg, entrant dans le calcul des fluctuations structurales d'une instabilité de Peierls unidimensionnelle avec et sans couplage interchaîne. Le troisième chapitre portera sur le calcul du coefficient Seebeck utilisant la solution de l'équation de Boltzmann semi-classique dans sa version linéarisée. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous étudierons l'application de ces calculs au matériau *TTF – TCNQ*, en utilisant l'environnement Matlab et nous présenterons nos résultats obtenus. Également, la comparaison entre théorie-expérience sera traitée dans ce chapitre.

## Chapitre 1

# Instabilité de Peierls : le $TTF - TCNQ$ comme exemple

Ce chapitre est une introduction à la physique de l'instabilité de Peierls unidimensionnelle et sa réalisation concrète pour un métal unidimensionnel tel que le conducteur  $TTF - TCNQ$ . Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques principales de la transition de Peierls et la formation d'une superstructure. Dans un second temps, nous passerons en revue les structures cristalline, moléculaire et électronique du conducteur organique  $TTF - TCNQ$ , en faisant ressortir les caractéristiques des deux principales instabilités de ce matériau. Enfin, nous terminerons en présentant quelques expériences importantes sur ce conducteur portant notamment sur la conductivité, la diffraction R-X, les susceptibilités magnétiques locales et finalement le coefficient Seebeck.

### 1.1 Transition de Peierls

Prédite dans les années cinquante, la transition de Peierls, ou encore distorsion de Peierls est une instabilité du réseau d'un métal unidimensionnel pour la formation d'une superstructure cristalline. Le théorème de Peierls énonce qu'un système périodique unidimensionnel avec moins de deux électrons par ion est instable vis-à-vis l'ouverture d'une bande d'énergie interdite de largeur  $2\Delta$  au niveau de Fermi

[18]. Pour l'illustrer, si dans le cas où chaque ion met en commun  $1/2$  électron en moyenne, alors la bande ne sera qu'au quart occupée avec un vecteur d'onde de Fermi  $k_F = \frac{\pi}{4a}$ . La distorsion ou superstructure de Peierls de vecteur d'onde  $2k_F = \frac{\pi}{2a}$  modifie la symétrie par translation et la nouvelle périodicité de la chaîne dimérisée introduit un gap au niveau de Fermi [6]. L'ouverture de ce gap a pour conséquence d'abaisser l'énergie des états électroniques occupant des vecteurs d'onde inférieurs à  $k_F$ , tandis que les états vides d'électrons avec un vecteur d'onde supérieur à  $k_F$  verront leur énergie augmenter. C'est ce qui donne naissance à une modulation de la densité de charge électronique statique à  $2k_F$ , appelée onde de densité de charge (ODC) qui accompagne la distorsion structurale. Pour illustrer le phénomène, nous présentons à la figure (1.1) une formation de l'onde de densité de charge pour un métal unidimensionnel de vecteur d'onde de Fermi  $k_F = \frac{\pi}{4a}$  [18]. En effet, dans cette figure, un métal unidimensionnel tel que représenté en fig.1.1 (a), peut réduire son énergie en développant une ODC, montrée en fig. 1.1 (b) [6].

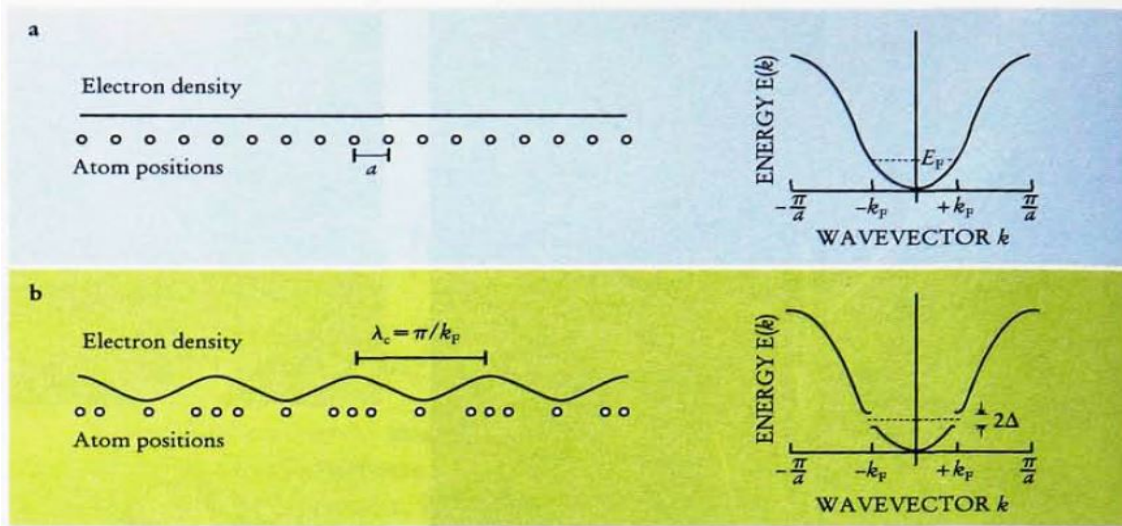


FIGURE 1.1 – Formation de l'onde densité de charge (ODC) d'un métal unidimensionnel de bande au quart-remplie ( $k_F = \frac{\pi}{4a}$ ) (a) ; ouverture d'un gap à  $\pm k_F$  pour une ODC de vecteur d'onde  $2k_F = \frac{\pi}{2a}$  (b) [2].

Il faut noter que la formation d'un état ODC n'a pu être confirmée qu'après la découverte des solides dont les chaînes atomiques possèdent une structure électronique et cristalline hautement anisotrope [3]. Ainsi, la première évidence expérimentale de cette distorsion en dessous d'une certaine température  $T_c$  a été observée en 1973



dans le "sel de Krogman", KCP, à base de chaînes de platine (figure 1.2 ) par un groupe français d'Orsay à l'aide de la technique de diffusion des rayons X [18]. Cette transition a été par la suite détectée dans un grand nombre de conducteurs à transfert de charge organiques quasi-unidimensionnels dont le composé *TTF – TCNQ* [6], lequel nous intéressera plus particulièrement dans ce présent projet. Ce composé a connu ses années de célébrité au milieu des années soixante-dix. Il faut également noter que cette transition, bien qu'elle soit observée dans les systèmes unidimensionnels organiques, apparaît aussi dans des systèmes inorganiques, par exemple dans les chalcogénures de métaux de transition quasi-unidimensionnels comme le *NbSe<sub>3</sub>* et quasi-bidimensionnels comme le *NbSe<sub>2</sub>* [6].

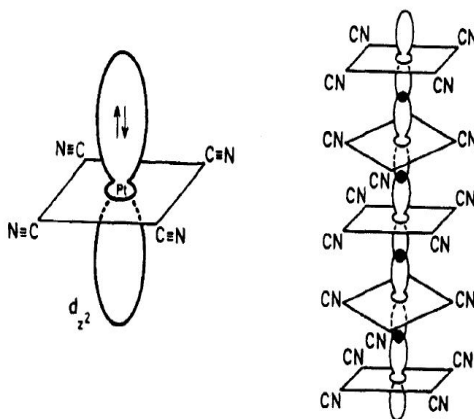


FIGURE 1.2 – Structure d'un plan du complexe moléculaire *Pt(CN)<sub>4</sub>* (figure de gauche), et chaîne linéaire de KCP (figure de droite) [3].

## 1.2 Structures cristalline, moléculaire et électronique du composé TTF-TCNQ

Les sels d'ions radicaux dérivés du *TTF* sont en particulier obtenus par électro-cristallisation comme c'est le cas de notre composé *TTF – TCNQ* [19]. Le domaine des conducteurs organiques a réellement commencé en 1960 et 1970 avec respectivement les synthèses des molécules *TCNQ* (tétracyanoquinodiméthane) et de *TTF* (tétrathiofulvalène). Ce complexe à transfert de charge *TTF – TCNQ* fut le

premier composé organique métallique à être synthétisé. L'intérêt que nous portons pour ce composé tient du fait qu'en présentant une instabilité des points de vue électronique et structural, il constitue un bon exemple d'instabilité de Peierls. La figure (1.3) présente la molécule acceptrice *TCNQ* et celle donneuse *TTF* [7].

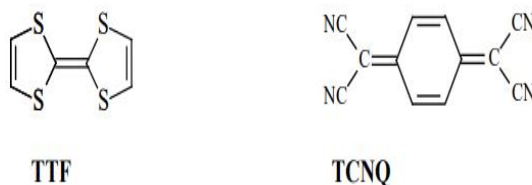
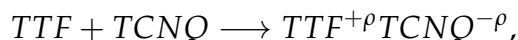


FIGURE 1.3 – Molécules de *TTF* et de *TCNQ*.

Pour comprendre la formation du complexe *TTF* – *TCNQ*, nous présentons à la figure (1.4) une cellule d'électrocristallisation avec un verre fritté à fine porosité équipée de deux électrodes constituées de fil de platine [20]. Les procédures principales sont détaillées ci-après. Un petit barreau d'agitation magnétique est placé dans chaque compartiment avec ajout de molécules donneuses au compartiment anodique et une quantité suffisante d'électrolyte support contenant l'anion dans le compartiment cathodique. Les complexes sont préparés par les trois réactions redox suivantes, d'abord l'électrocristallisation (galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant en reliant les deux électrodes) ; ensuite la réaction directe des donneurs (D) et des accepteurs (A) en solution donne naissance à la réaction de transfert de charge (1.2) [20] :



où  $\rho$  est la charge transférée de la molécule donneuse de *TTF* vers la molécule acceptrice de *TCNQ*. À partir des données rayons-X, nous avons le transfert  $\rho = 0.59$

Les cristaux du complexe moléculaire *TTF* – *TCNQ* ont une structure monoclinique, de maille élémentaire appartenant au groupe d'espace  $P2_1/c$ . Leurs paramètres cristallographiques sont :  $a = 12.298 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.819 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.468 \text{ \AA}$  [3].

Ce composé (voir figure (1.6)) est constitué du double empilement des molé-

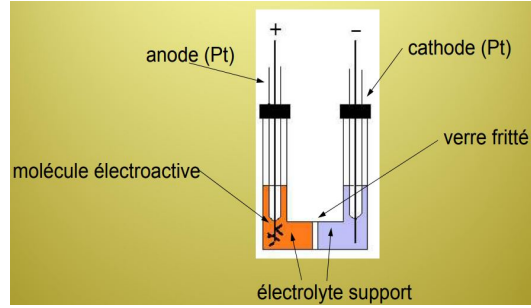


FIGURE 1.4 – Cellule d'électrocrystallisation [4].

cules planes du cation *TTF* et de l'anion *TCNQ*, le long de la direction *b* [3]. À noter que pour la suite, la distance de maille  $b = a$  sera identifiée à la distance *a* utilisée à la figure (1.1). Dans cette direction, le recouvrement orbital est beaucoup plus important, ce qui donne une relation de dispersion électronique avec une largeur de bande longitudinale très prononcée comparativement aux directions transversales [6]. À la figure (1.5), nous présentons la structure de bande du *TTF* – *TCNQ*. Il y a transfert de charge entre les deux molécules dans le cristal et la vraie formule chimique est plutôt  $(TTF)^{+0.59} - (TCNQ)^{-0.59}$ . Puisque le conducteur à deux chaînes est globalement neutre, les deux bandes se coupent en un seul vecteur d'onde de Fermi lié à  $\rho$  par l'équation :

$$2k_F = \frac{\pi}{a}\rho. \quad (1.1)$$

Dans le composé *TTF* – *TCNQ* (avec deux électrons par cellule), tous les *k*-états compris entre  $-\pi/a$  et  $\pi/a$  sont occupés, avec la restriction suivante : entre  $-k_F$  et  $+k_F$ , les états occupés appartiennent à la bande de *TCNQ* alors que en dehors de ce domaine, ils appartiennent à la bande *TTF* (figure 1.5).

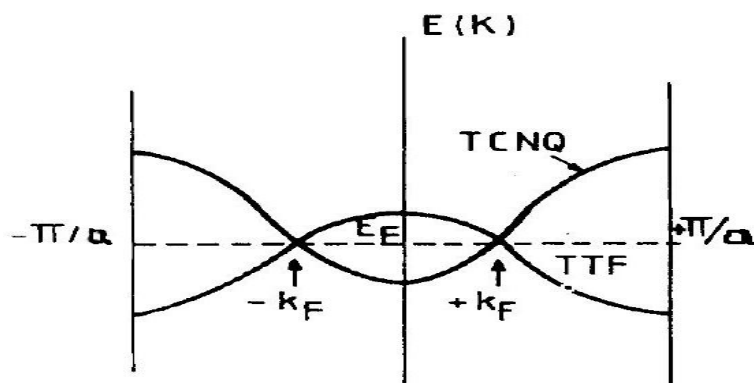


FIGURE 1.5 – Dispersion d'énergie électronique pour *TTF – TCNQ* [5].

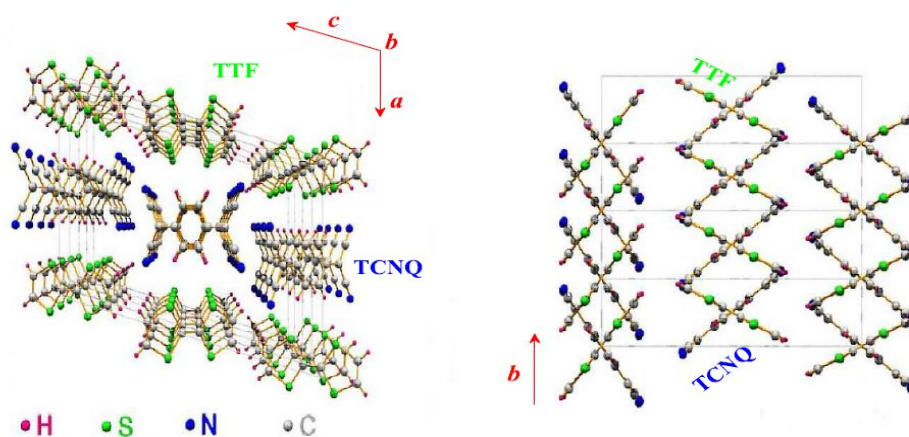


FIGURE 1.6 – Empilement des molécules *TTF* et *TCNQ* suivant l'axe d'anisotropie *b* [6].

### 1.3 Quelques expériences importantes sur le conducteur organique *TTF – TCNQ*

Après avoir présenté dans ce qui précède la méthode conduisant à la synthèse du composé *TTF – TCNQ*, ainsi que sa structure cristalline et de bande, nous rapportons ci-dessous quelques études expérimentales connues afin de mieux connaître notre composé. Ainsi, nous commencerons d'abord par présenter la conductivité de ce matériau pour mettre en relief la transition métal-isolant. Ensuite, nous parlerons de la diffraction des rayons X dans ce composé pour mettre en évidence les

fluctuations structurales de nature unidimensionnelle. Puis, nous présenterons les susceptibilités magnétiques locales, à savoir, propres à chaque chaîne. Enfin, nous terminerons en présentant l'expérience de transport qui nous intéresse le plus dans ce travail, c'est-à-dire le coefficient Seebeck et sa dépendance en température et en pression.

### 1.3.1 Conductivité du $TTF - TCNQ$

Dans ce composé, nous avons vu que la molécule de  $TTF$  transfère 0.59 électrons à celle de  $TCNQ$  de sorte que la bande électronique de chaque chaîne devient partiellement remplie et que le système est en principe conducteur [3]. À la figure (1.7), nous présentons la dépendance en température de la conductivité de ce complexe et nous voyons qu'il a un comportement métallique le long des chaînes avec une conductivité électrique qui augmente de  $5 \times 10^2$  à  $10^4 S.cm^{-1}$  lorsque la température baisse de 300 à 58 K [7]. En dessous de 58 K, a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité. Cette chute s'étale jusqu'à 38 K, signalant l'apparition d'une phase complètement isolante. D'après la référence [6], ce comportement est compatible avec une succession d'instabilités. Ainsi, des fluctuations d'onde de densité de charge incommensurables selon la direction  $b$ , naissent et se développent sur les chaînes de  $TCNQ$  pour des températures inférieures à  $T \approx 150$  K. À température plus basse, soit  $T_{P_1} = 54$  K, les chaînes de  $TCNQ$  présentent une réelle transition de phase type Peierls. En ce qui concerne les chaînes de  $TTF$ , elles développent elles-aussi une onde de densité de charge incommensurable et une distorsion de Peierls à partir de  $T_{P_2} = 49$  K [6]. Les deux chaînes s'ordonnent entre elles à une température inférieure de  $T_{P_3} = 38$  K.

### 1.3.2 Diffusion des rayons $X$ et de neutrons : fluctuations structurales unidimensionnelles

À la figure (1.8), nous présentons la dépendance en température des intensités de diffusion des rayons  $X$  aux vecteurs d'onde  $2k_F$  pour la chaîne de  $TCNQ$  et  $4k_F$  pour celle de  $TTF$  [3]. Dans la précédente section, nous avons parlé de la formation

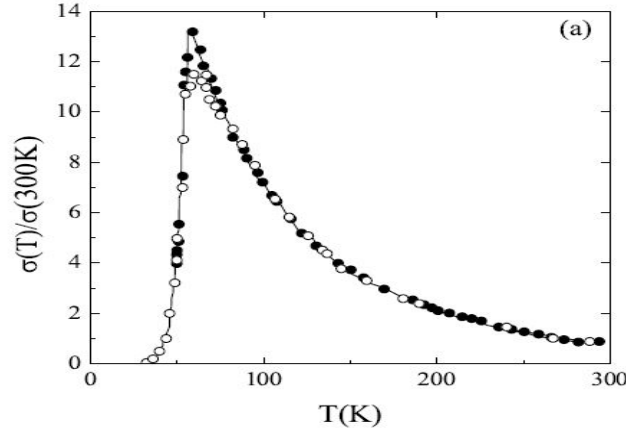


FIGURE 1.7 – Variation de la conductivité selon l’axe b des chaînes du composé *TTF – TCNQ* en fonction de la température [6, 7].

d’une ODC pour les chaînes de *TTF* ( $T_{P_2} = 49$  K) et d’une autre ODC pour celles de *TCNQ* ( $T_{P_1} = 54$  K). En dessous de  $T = 38$  K, les deux ondes de densité de charge se synchronisent [6, 7]. Ce mécanisme a été confirmé par des mesures de diffusion diffuse des rayons X par Pouget *et al.* [17]. D’après ces auteurs, la diffusion sur la chaîne *TTF* est à  $4k_F$  (et non à  $2k_F$ ) et marque la présence de corrélations électroniques fortes [17, 18]. Cependant, observant la figure (1.8), nous constatons que la partie à  $4k_F$  persiste au-delà de 150 K, alors que celle à  $2k_F$  (*TCNQ*) a disparu. Ainsi, on distingue clairement la présence de fluctuations structurales de type Peierls des chaînes de *TCNQ* dans la structure cristalline du composé dès  $T_c^0 = 150^\circ\text{K}$ , ce qui suggère un effet unidimensionnel. À une dimension, il ne peut pas y avoir de transition de phase et d’ordre à longue distance à température finie, mais seulement des fluctuations. Comme nous le verrons au prochain chapitre  $T_c^0 = 150$  K peut être considérée comme une température champ-moyen. Cette température marque en même temps le point d’amorce de la croissance d’un pseudogap.

La figure (1.9) représente la relation de dispersion des vibrations du réseau de *TTF – TCNQ* à différentes températures telle que mesurée par diffusion de neutrons [3]. Les trois courbes du graphe principal, obtenues à 295 K, correspondent aux modes de phonons acoustiques transversaux (TA) et longitudinaux (LA). La courbe encadrée correspond à la dispersion à une température de 84 K. En effet, nous constatons aucune manifestation de l’anomalie structurale dans le graphe principal.

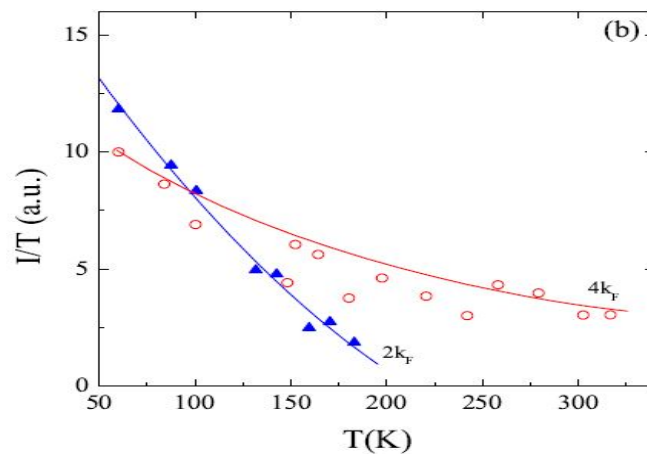


FIGURE 1.8 – Intensité de la diffusion diffuse des rayons X en fonction de la température pour les vecteurs d'onde  $2k_F$  (TCNQ) et  $4k_F$  (TTF) [6].

Cependant, la courbe encadrée met en évidence l'anomalie de Kohn à 84 K qui correspond à un affaissement de la fréquence de phonon au vecteur d'onde  $2k_F$ , conséquence des fluctuations structurales [3, 21].

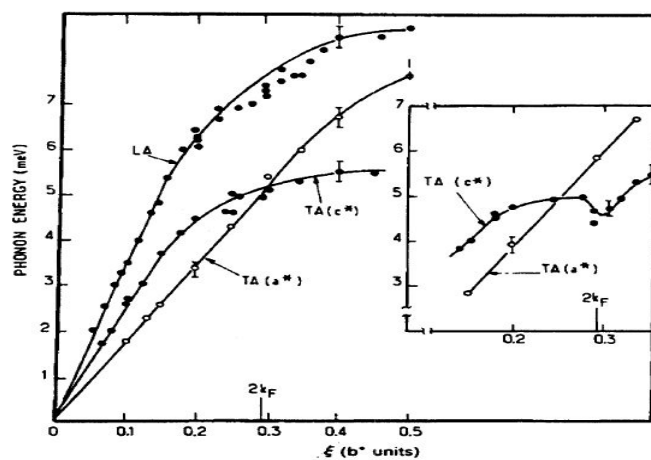


FIGURE 1.9 – Spectre de dispersion du cristal de TTF – TCNQ. La courbe encadrée met en évidence l'anomalie de Kohn à 84 K [3].

### 1.3.3 Susceptibilités magnétiques locales

Dans cette sous-section, nous présentons les susceptibilités magnétiques (déplacement de Knight) locales des chaînes de *TTF* et de *TCNQ* pour le complexe *TTF* – *TCNQ* comme le montrent les résultats de la résonance magnétique nucléaire (RMN) de la figure (1.10) [3, 5]. Ces résultats nous montrent une chute des susceptibilités aux alentours des températures caractéristiques (38 K, 49 K et 54 K). Si on prend la contribution à la chaîne de *TCNQ*, nous avons une décroissance typique d'un état métallique, qui devient plus marqué en dessous de 150 K environ, en raison des fluctuations qui entraînent une chute de la densité d'états électroniques. Ce qui montre également que cette transition de phase se manifeste également sur les propriétés magnétiques de ce composé, à travers la densité d'états électroniques. D'après [3], la perte complète des degrés de liberté magnétiques en dessous des températures caractéristiques  $T_{P_1}$  et  $T_{P_2}$  donne lieu à une loi d'activation thermique exponentielle. La chute graduelle de susceptibilité en dessous de 150 K pour la chaîne de *TCNQ* est vraisemblablement due aux fluctuations du type pseudogap. Pour la chaîne de *TTF*, la susceptibilité varie très peu avec la température, ce qui est compatible au fait que nous n'avons pas de fluctuations à  $2k_F$ .

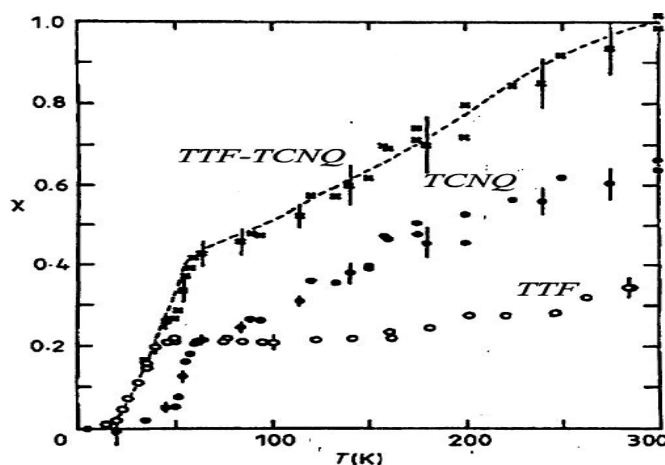


FIGURE 1.10 – Susceptibilités magnétiques locales des chaînes de *TTF*, *TCNQ* et totale du complexe *TTF* – *TCNQ* [3].



### 1.3.4 Coefficient Seebeck du $TTF - TCNQ$

Nous présentons à la figure (1.11), une mesure expérimentale du coefficient Seebeck en fonction de la température pour le  $TTF - TCNQ$  à pression ambiante, telle qu'obtenue par Chaikin *et al.* [8]. Selon l'échelle verticale, on constate que le pouvoir thermoélectrique est négatif sur une grande gamme de température au-dessus de  $T_c = T_{P_1} = 54$  K. Un pouvoir thermoélectrique négatif est compatible avec une bande d'électrons ( $TCNQ$ ). Et dans cette figure, nous constatons une dépendance linéaire du coefficient Seebeck à haute température montrant le caractère métallique du complexe. Cette linéarité est rompue en dessous de 150 K environ, ce qui correspond, comme nous l'avons vu, à la température à laquelle des fluctuations structurales sont observées. Le coefficient Seebeck ne s'extrapole plus vers zéro lorsque  $T \rightarrow 0$ , mais plutôt vers un changement de signe.

En effet, dans le domaine où la transition métal-isolant a lieu sur la chaîne de  $TCNQ$ , soit près de  $T_c$ , le coefficient Seebeck change de signe [8]. C'est l'ensemble de ce comportement en température du coefficient Seebeck que nous tenterons de comprendre d'un point de vue théorique dans le présent mémoire, en considérant les effets des fluctuations qui modifient le temps de relaxation, lequel entre dans le calcul du coefficient Seebeck.

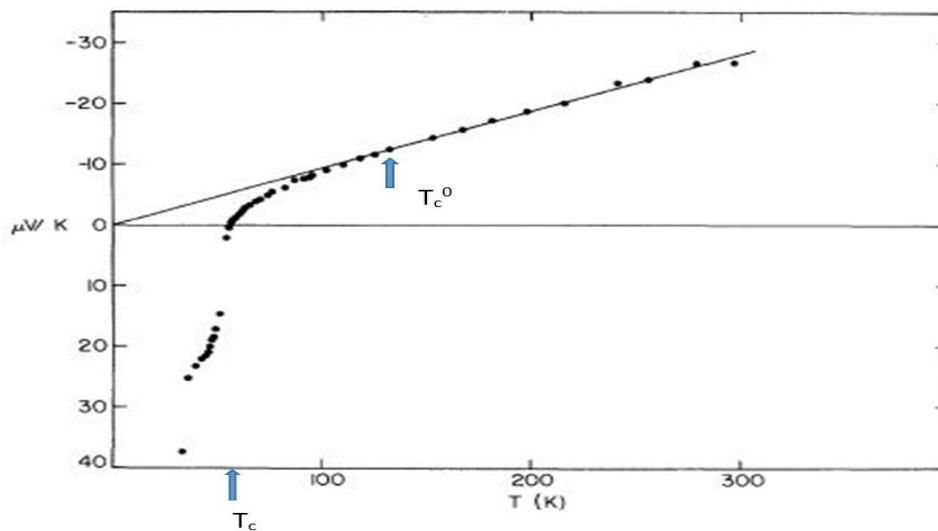


FIGURE 1.11 – Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour le  $TTF - TCNQ$  à pression ambiante [8].

La figure (1.12) présente les mesures par Weyl *et al.* du coefficient Seebeck en fonction de la température, à diverses pressions (12.5 kbar, 8 kbar, 4.6 kbar, 2.5 kbar et 1 kbar) [9]. Considérons la figure(1.12). Dans la plage de températures supérieures à 60 K, le comportement est très similaire à toutes les pressions indiquées. À haute température (de 100 à 300 K), les coefficients Seebeck ont tous une dépendance sous-linéaire avec un comportement qui devient essentiellement constant en température à 12.5 kbar.

Nous constatons aussi un comportement similaire pour toutes les pressions indiquées qui est celui d'un changement de régime, d'un changement de signe et d'une remontée du coefficient Seebeck à basse température. Ainsi, comme précédemment le changement de régime est dû à l'apparition des fluctuations qui deviennent importantes à basse température. Quant au changement de signe, il pourrait être causé par l'influence des fluctuations sur la densité d'états et la vitesse des quasi-particules au niveau de Fermi, mais aussi par l'influence du remplissage des niveaux électroniques sur le temps de vie.

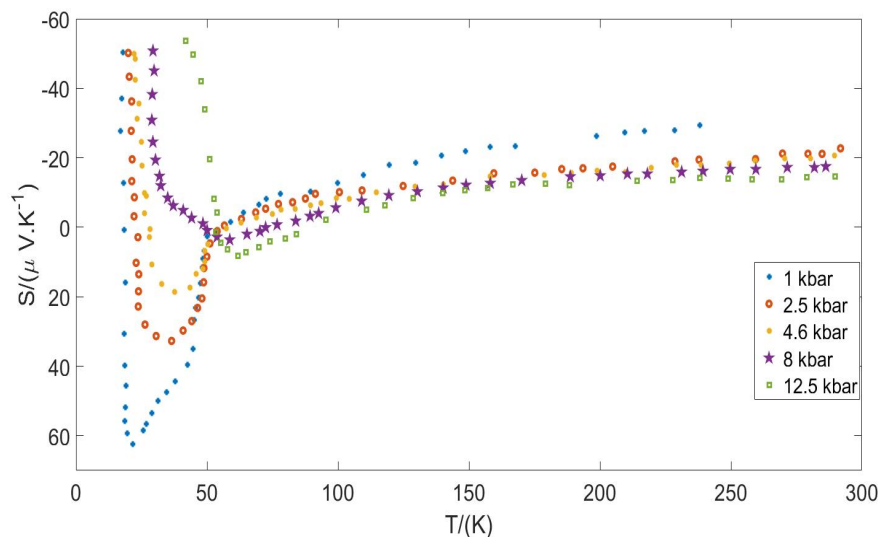


FIGURE 1.12 – Variation des coefficients Seebeck mesurés en fonction de la température avec différentes pressions [9].

## 1.4 Résumé

En définitive, ce chapitre consacré à l'instabilité de Peierls nous a permis de faire une synthèse des travaux anciens et récents sur le complexe  $TTF - TCNQ$ . Une revue sur la transition de Peierls, notamment le théorème sur l'instabilité d'un métal unidimensionnel à former une superstructure cristalline jusqu'à la formation de l'onde de densité de charge en passant par l'ouverture du gap, a été présentée. Dans ce chapitre, nous avons introduit les structures cristalline, moléculaire et électronique du composé  $TTF - TCNQ$ , ainsi que la méthode conduisant à sa synthèse. Enfin, nous avons terminé ce chapitre en présentant les résultats de mesures de conductivité, de l'intensité de diffusion des modes  $4k_F$  ( $TTF$ ) et  $2k_F$  ( $TCNQ$ ), des susceptibilités magnétiques et du coefficient Seebeck, faites sur le conducteur organique. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence entre autres l'existence des deux phases du matériau, la phase isolante à basse température et celle métallique à haute température pour chaque chaîne du composé, ainsi que la mise en évidence de l'intervalle en température où des fluctuations d'onde de densité de charge apparaissent dans la région métallique. Ces fluctuations ont un impact sur la dépendance en température de quantités mesurables comme le coefficient Seebeck. Par ailleurs, le prochain chapitre portera sur la théorie de Landau-Ginzburg, laquelle nous permettra de décrire les fluctuations structurales du complexe et de confirmer ces résultats.

## Chapitre 2

# **Théorie Landau-Ginzburg des fluctuations d'onde de densité de charge**

Dans ce chapitre, nous aborderons la théorie de Landau-Ginzburg, laquelle nous servira tout au long de ce présent projet, comme outil de calcul des fluctuations d'onde de densité de charge associées à l'instabilité de Peierls unidimensionnelle. Dans un premier temps, nous présenterons le modèle d'interaction électron-phonon pour l'instabilité de Peierls. Dans un deuxième temps, nous aborderons le formalisme permettant de calculer les paramètres de la fonctionnelle d'énergie libre Landau-Ginzburg. Finalement, nous introduirons la méthode de matrice de transfert qui servira à calculer les propriétés liées aux fluctuations telles que la longueur de corrélation, la susceptibilité d'onde densité de charge et les fluctuations du paramètre d'ordre. Ces quantités entreront dans l'équation de Boltzmann pour le coefficient Seebeck traité au prochain chapitre. Les résultats de simulation ont été obtenus dans l'environnement Matlab.

## 2.1 Modèle Electron-Phonon

Un réseau cristallin d'un composé moléculaire comme le *TTF – TCNQ* est constitué d'un ensemble de chaînes de molécules organiques *TTF* et *TCNQ* régulièrement espacées d'une distance  $a$  que l'on considère comme la maille élémentaire de la chaîne. Si les molécules bougent, alors les électrons doivent se déplacer dans un potentiel de réseau changeant. Ainsi, Su, Schrieffer et Heeger (SSH) ont proposé un hamiltonien d'interaction permettant de décrire le couplage d'un système électronique 1D en présence de vibrations moléculaires acoustiques [22, 23]. Les molécules sont supposées couplées à leurs voisins immédiats via un couplage harmonique. Ces vibrations moléculaires s'accompagnent d'une modulation de l'énergie électronique et le hamiltonien total correspondant à cette interaction est donné par l'équation [3, 22] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_p^0 + \mathcal{H}_e^0. \quad (2.1)$$

Le premier terme  $\mathcal{H}_p^0$  représente l'hamiltonien des vibrations acoustiques et est donné par l'expression :

$$\mathcal{H}_p^0 = \sum_j \frac{\mathcal{P}_j^2}{2\mathcal{M}} + \frac{\mathcal{K}}{2} \sum_j (u_{j+1} - u_j)^2, \quad (2.2)$$

où  $u_j$  est le déplacement par rapport à sa position d'équilibre de la molécule de masse  $\mathcal{M}$  occupant le site  $j$  du réseau ;  $\mathcal{P}_j$  est la quantité de mouvement associée ; alors que  $\mathcal{K}$  est la constante de ressort élastique. Le second terme  $\mathcal{H}_e^0$  est l'hamiltonien des électrons 1D sur réseau et est donné par l'équation de liaisons fortes :

$$\mathcal{H}_e^0 = - \sum_{j\sigma} t_{j+1,j} (c_{j+1\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{j+1\sigma}), \quad (2.3)$$

où  $c_{j\sigma}$  ( $c_{j\sigma}^+$ ) est l'opérateur de destruction (création) d'un électron de spin  $\sigma = \pm$  au site  $j$ , et  $t_{j+1,j}$  est l'intégrale de saut d'un électron du site  $j$  au site  $j + 1$ . Si nous considérons des faibles écarts par rapport à la position d'équilibre [24], nous avons dans l'approximation linéaire la relation

$$t_{j+1,j} \simeq t_0 + \lambda(u_{j+1} - u_j) + \dots, \quad (2.4)$$

où  $t_0$  et  $\lambda = \frac{\partial t}{\partial u}$  représentent respectivement les deux premiers termes du développement. Dans ce qui suit, nous travaillerons dans l'espace de Fourier afin de parvenir à une diagonalisation de  $\mathcal{H}_p^0$ . Ainsi, à l'aide des opérateurs de seconde quantification des phonons, la variable discrète  $u_j$  devient

$$u_j = \sum_q e^{iqja} \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2L\mathcal{M}\omega_q}} (b_q + b_q^+), \quad (2.5)$$

où  $L$  est la longueur de la chaîne 1D et  $\omega_q$  la fréquence des phonons de vecteur  $q$ . En exprimant aussi les variables électroniques sur la base des fonctions d'onde de Bloch, la relation (2.1) se réécrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{ep}, \quad (2.6)$$

où  $\mathcal{H}^0$  est la somme de deux hamiltoniens  $\mathcal{H}_p^0$  et  $\mathcal{H}_e^0$  correspondant respectivement aux phonons et aux électrons libres. Le terme de phonons libres est donné par

$$\mathcal{H}_p^0 = \sum_q \hbar \omega_q (b_q^+ b_q + \frac{1}{2}), \quad (2.7)$$

où le spectre de phonons acoustiques prend la forme

$$\omega_q = \omega_D \sin(\frac{qa}{2}), \quad \omega_D = 2\sqrt{\frac{\mathcal{K}}{\mathcal{M}}}. \quad (2.8)$$

Ici  $\omega_D$  représente la fréquence de Debye de la chaîne.

Pour la partie électronique,

$$\mathcal{H}_e^0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}, \quad (2.9)$$

où  $\epsilon_k$  décrit le spectre de liaisons fortes associé aux états électroniques  $k$  [14] :

$$\epsilon_k = -2t_0 \cos(ka), \quad (2.10)$$

où  $t_0$  est l'intégrale de saut. La partie  $\mathcal{H}_{ep}$  représente l'hamiltonien d'interaction électron-phonon

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_{k,\sigma,q} \frac{\bar{g}(k,q)}{\sqrt{L}} (b_{-q}^+ + b_q) c_{k+q\sigma}^+ c_{k\sigma}, \quad (2.11)$$

où

$$\bar{g}(k, q) = -\frac{4i\lambda\sqrt{\hbar a}}{\sqrt{2M\omega_q}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \cos\left[\left(k + \frac{q}{2}\right)a\right] \quad (2.12)$$

est le couplage du mode de phonon  $q$  à l'électron de vecteur d'onde  $k$ . Pour comprendre davantage le couplage électron-phonon, nous présentons la figure (2.1) où nous avons un processus d'absorption et d'émission d'un phonon. Concernant les

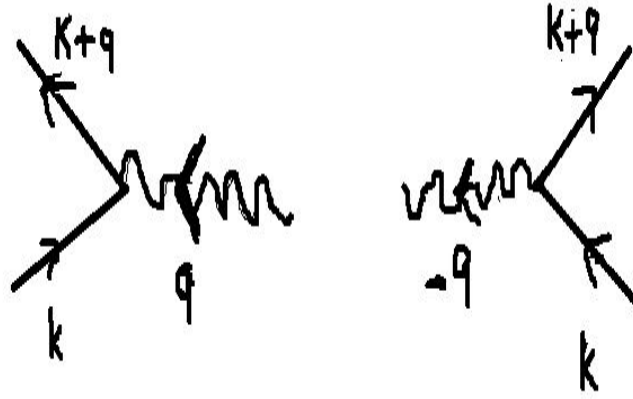


FIGURE 2.1 – Processus interaction électron-phonon.

métaux unidimensionnels où les interactions ne sont pas trop fortes, les propriétés physiques prennent place à basse énergie, soit au voisinage des points de Fermi  $\pm k_F$  [6, 25]. Ainsi, les degrés de liberté fermioniques importants sont donc liés au continuum d'états électroniques entourant le niveau de Fermi et qui gouvernent l'évolution du système à l'approche d'une instabilité. D'où l'idée de linéariser la relation de dispersion (2.10) autour de  $\pm k_F$  [3]. Tenant compte des deux branches, soit à gauche ( $p = -$ ) et à droite ( $p = +$ ) résultant de cette linéarisation pour les valeurs positives et négatives de  $k$ , il vient la relation :

$$\mathcal{H}_e^0 \approx \sum_{p,k,\sigma} \epsilon_p(k) c_{p,k,\sigma}^+ c_{p,k,\sigma}, \quad (2.13)$$

où

$$\epsilon_p(k) = \hbar v_F (pk - k_F). \quad (2.14)$$

Ici,  $v_F$  est la vitesse de Fermi et est donnée par l'équation

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_k(\epsilon_k)|_{k=k_F} = \frac{2at_0}{\hbar} \sin(k_F a). \quad (2.15)$$

La linéarisation du spectre, qui est représentée à la figure (2.2), fait apparaître explicitement des propriétés de symétrie essentielles, telle qu'une symétrie électron-trou au vecteur d'onde d'emboîtement  $2k_F$  [3, 6] :

$$\epsilon_+(k) = -\epsilon_-(k - 2k_F). \quad (2.16)$$

Cette symétrie est à l'origine de l'instabilité de Peierls à une dimension.

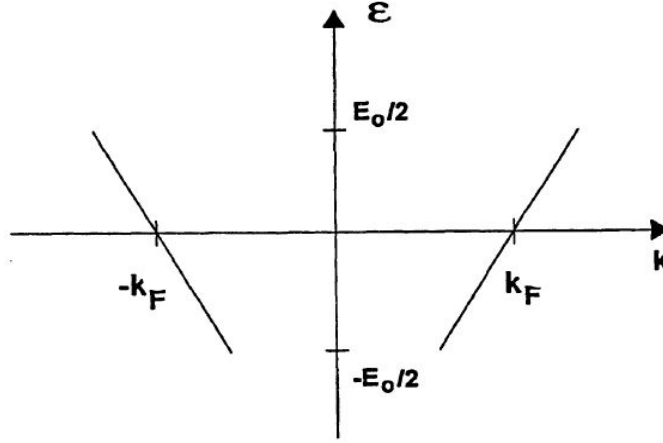


FIGURE 2.2 – Spectre linéarisé du gaz électronique 1D.  $E_0$  est la largeur de bande [3].

## 2.2 Fonctionnelle d'énergie libre Landau-Ginzburg

Dans cette section, nous présenterons l'énergie libre de Landau-Ginzburg, depuis le traitement champ moyen de l'hamiltonien électron-phonon jusqu'à l'établissement de l'intégrale fonctionnelle Landau-Ginzburg de la fonction de partition pour la description des fluctuations d'onde de densité de charge. Ainsi, dans l'approximation du champ moyen, on remplace les opérateurs de création et d'annihilation des phonons  $b_{-q}^+$  et  $b_q$  dans (2.11) par leurs valeurs moyennes macroscopiques



[26]. Autour de  $2k_F$  ( $q \rightarrow Q \pm 2k_F$ ), nous obtenons l'hamiltonien du système en approximation champ moyen :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_e^0 + \sum_Q \hbar\omega_{Q+2k_F} \left( \langle b_{Q+2k_F}^+ \rangle \langle b_{Q+2k_F} \rangle + \langle b_{-Q-2k_F}^+ \rangle \langle b_{-Q-2k_F} \rangle \right) \\ & + \sum_{k,\sigma,Q} \bar{g}(k, Q+2k_F) \left( \langle b_{-(Q+2k_F)}^+ \rangle + \langle b_{Q+2k_F} \rangle \right) c_{+,k+Q+2k_F\sigma}^+ c_{-,k\sigma} \\ & + \sum_{k,\sigma,Q} \bar{g}(k, -Q-2k_F) \left( \langle b_{+Q+2k_F}^+ \rangle + \langle b_{-(Q+2k_F)} \rangle \right) c_{-,k-Q-2k_F\sigma}^+ c_{+,k\sigma}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

où l'écart  $Q$  par rapport à  $2k_F$ , est considéré faible. Compte tenu de la symétrie d'inversion entre  $-Q-2k_F$  et  $Q+2k_F$ , nous avons l'égalité :

$$\langle b_{Q+2k_F}^+ \rangle = \langle b_{-(Q+2k_F)}^+ \rangle. \quad (2.18)$$

On introduit le paramètre d'ordre  $\Delta_Q^{(*)} = 2\bar{g}^{(*)} \langle b_{Q+2k_F}^{(+)} \rangle$  et nous réécrivons (2.17) sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \approx & \sum_{p,k,\sigma} \epsilon_p(k) c_{p,k,\sigma}^+ c_{p,k,\sigma} + \sum_Q \hbar\omega_{Q+2k_F} \frac{\Delta_Q^* \Delta_Q}{2|\bar{g}|^2} \\ & + \sum_{k,\sigma,Q} \Delta_Q c_{+,k+Q+2k_F,\sigma}^+ c_{-,k,\sigma} \\ & + \sum_{k,\sigma,Q} \Delta_Q^* c_{-,k-Q-2k_F,\sigma}^+ c_{+,k,\sigma} \\ \equiv & \mathcal{H}_e^0 + \langle \mathcal{H}_{ph}^0 \rangle + \mathcal{H}_{e-ph}^{CM}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

où

$$\langle \mathcal{H}_{ph}^0 \rangle = \sum_Q \hbar\omega_{Q+2k_F} \frac{\Delta_Q^* \Delta_Q}{2|\bar{g}|^2}. \quad (2.20)$$

$\mathcal{H}$  est l'hamiltonien champ moyen de l'instabilité de Peierls à une dimension. Ainsi, la fonction de partition totale associée à cet hamiltonien est donnée par la relation

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta \langle \mathcal{H}_{ph}^0 \rangle} \text{Tr} e^{-\beta (\mathcal{H}_e^0 + \mathcal{H}_{e-ph}^{CM})}. \quad (2.21)$$

Comme le hamiltonien électronique  $\mathcal{H}_e^0$  ne commute pas avec le terme de couplage électron-phonon  $\mathcal{H}_{e-ph}^{CM}$ , alors un traitement perturbatif de  $\mathcal{H}_{ep}^{CM}$  doit passer par la représentation d'interaction [3, 27]. La trace sur les degrés de liberté électroniques nous conduit à la relation

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_e^0 e^{-\beta \langle \mathcal{H}_{ph}^0 \rangle} \langle \mathcal{T}_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau \mathcal{H}_{ep}^{CM}(\tau)} \rangle_0, \quad (2.22)$$

où  $\mathcal{T}_\tau$  est l'opérateur de mise en ordre chronologique,

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{\text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_e^0} \dots}{\mathcal{Z}_e^0} \quad (2.23)$$

est la valeur moyenne sur les états électroniques et

$$\mathcal{Z}_e^0 = \text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_e^0} \quad (2.24)$$

est la fonction de partition des électrons libres. D'après le théorème des graphes (diagrammes) connexes [27], nous avons l'égalité (2.25)

$$\langle \mathcal{T}_\tau e^{-\int_0^\beta d\tau \mathcal{H}_{ep}^{CM}(\tau)} \rangle_0 = e^{\sum_n \Xi_n}, \quad (2.25)$$

où  $\Xi_n$  est une correction perturbative connexe d'ordre  $n$  qui est donnée par :

$$\Xi_n = \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \langle \mathcal{T}_\tau \mathcal{H}_{ep}^{CM}(\tau_1) \dots \mathcal{H}_{ep}^{CM}(\tau_n) \rangle_0. \quad (2.26)$$

En représentation d'interaction, nous avons

$$\mathcal{H}_{ep}^{CM}(\tau) = e^{\mathcal{H}_e^0 \tau} \mathcal{H}_{ep}^{CM} e^{-\mathcal{H}_e^0 \tau}. \quad (2.27)$$

Cette moyenne fait intervenir des contractions de Wick successives sur les opérateurs d'électrons. On démontre que les termes pour  $n$  impairs de  $\Xi_n$  sont nuls. Les termes d'ordre deux et quatre vont nous permettre d'obtenir une expression à l'ordre quartique en  $\Delta^{(*)}$  pour l'énergie libre  $\mathcal{F}$  :

$$e^{-\beta \mathcal{F}[\Delta^*, \Delta]} = e^{-\beta \langle \mathcal{H}_p^0 \rangle + \Xi_2 + \Xi_4} \quad (2.28)$$

soit :

$$\mathcal{F}[\Delta^*, \Delta] = \langle \mathcal{H}_p^0 \rangle - \frac{1}{\beta} \Xi_2 - \frac{1}{\beta} \Xi_4 \quad (2.29)$$

Utilisant les contractions de Wick successives et la transformation de Fourier-Matsubara, nous obtenons la relation à l'ordre quartique en  $\Delta$  :

$$-\frac{1}{\beta} \Xi_2 = \sum_Q |\Delta_Q|^2 k_B T \sum_{k, \omega_n} 2 \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_+(k + Q + 2k_F)} \times \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)}, \quad (2.30)$$

où  $\omega_n = (2n + 1)\pi k_B T / \hbar$  est la fréquence de Matsubara pour les fermions ( $n = 0, \pm 1, \dots$ ). Définissons  $\chi_e^0(Q + 2k_F)$  par

$$\chi_e^0(Q + 2k_F) = \frac{2k_B T}{L} \sum_{k, \omega_n} \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_+(k + Q + 2k_F)} \times \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)} \quad (2.31)$$

qui est la susceptibilité statique du gaz d'électrons libres près de  $2k_F$ .

Son développement à l'ordre deux

$$\chi_e^0(Q + 2k_F) = \chi_e^0(2k_F, T) + \frac{1}{2} Q^2 \left[ \frac{d^2 \chi_e^0(Q + 2k_F)}{dQ^2} \right]_{Q=0} + \dots \quad (2.32)$$

À l'aide du théorème des résidus, la sommation sur les fréquences peut être effectuée et le premier terme de ce développement donné en annexe A nous conduit à l'expression,

$$\chi_e^0(2k_F, T) = -\frac{2}{L} \sum_k \frac{\tanh \frac{\beta \epsilon_+}{2}}{\epsilon_+} = -N(\epsilon_F) \ln(1.13 \frac{\epsilon_F}{k_B T}), \quad (2.33)$$

qui représente une singularité logarithmique à température nulle. Ici  $\epsilon_F = \frac{E_0}{2}$  et  $N(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi \hbar v_F}$  sont respectivement l'énergie de Fermi et la densité d'états au niveau de Fermi. En incorporant à  $\Xi_2$  le terme quadratique  $\langle \mathcal{H}_p^0 \rangle$  donné en (2.19), on trouve à l'ordre quadratique :

$$\mathcal{F}^{(2)}[\Delta^*, \Delta] = \langle \mathcal{H}_p^0 \rangle - \frac{1}{\beta} \Xi_2 \equiv \sum_Q \left[ a(T) + \mathcal{O}(Q^2) \right] |\Delta_Q|^2, \quad (2.34)$$

où

$$a(T) = N(\epsilon_F) \left( -\ln(1.13 \frac{\epsilon_F}{k_B T}) + \frac{\hbar\omega_{2k_F}}{2N(\epsilon_F)|\bar{g}|^2} \right). \quad (2.35)$$

C'est le terme quadratique de l'énergie libre Landau-Ginzburg. Dans le cadre de la théorie de Landau  $a(T_c^0) = 0$ , permet d'obtenir l'expression de  $T_c^0$ , soit la température de transition de Peierls champ moyen :

$$T_c^0 = 1.13\epsilon_F e^{-\frac{\hbar\omega_{2k_F}}{2N(\epsilon_F)|\bar{g}|^2}}. \quad (2.36)$$

Finalement, à l'aide de cette expression on peut réécrire  $a(T)$  sous la forme

$$a(T) = N(\epsilon_F) \left( \ln \frac{T}{T_c^0} \right). \quad (2.37)$$

Pour le terme d'ordre quatre  $\Xi_4$ , une transformation de Fourier-Matsubara pour les fonctions de Green évaluées à  $2k_F$  et à fréquences externes nulles permet d'obtenir l'expression

$$\begin{aligned} \Xi_4 = & \sum_Q \Delta_{Q_1} \Delta_{Q_2} \Delta_{Q_3}^* \Delta_{Q_4}^* \sum_{k, \omega_n} \frac{1}{[i\hbar\omega_n - \epsilon_+(k + 2k_F)]^2} \times \frac{1}{[i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)]^2} \\ & \times \delta_{Q_1+Q_2=Q_3+Q_4}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Nous définissons le paramètre  $b(T)$ , pris indépendant de la quantité de mouvement  $Q$ , par l'expression

$$b(T) = \frac{1}{L} \sum_{k, \omega_n} \frac{1}{[i\hbar\omega_n - \epsilon_+(k + 2k_F)]^2} \times \frac{1}{[i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)]^2}. \quad (2.39)$$

En utilisant (2.16) et le théorème des résidus, la sommation sur les fréquences peut être effectuée et nous arrivons finalement à la contribution quartique de l'énergie libre

$$\mathcal{F}^{(4)}[\Delta^*, \Delta] = \frac{1}{L} \sum_{Q_1 \dots Q_4} b(T) \Delta_{Q_1} \Delta_{Q_2} \Delta_{Q_3}^* \Delta_{Q_4}^* \delta_{Q_1+Q_2=Q_3+Q_4}, \quad (2.40)$$

où

$$b(T) \approx b(T_c^0) = 7\zeta(3) \frac{N(\epsilon_F)}{16\pi^2(k_B T_c^0)^2}, \quad (2.41)$$

que nous avons évalué à  $T_c^0$  dans l'esprit d'une approche Landau-Ginzburg. Ici  $\zeta(3) \approx 2.1$ .

Finalement, pour obtenir la correction  $\mathcal{O}(Q^2)$  au terme quadratique en (2.35), nous ajoutons le terme en  $\frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_e^0}{dQ^2} \Big|_{Q=0}$  de (2.32). D'après l'annexe A, à l'aide d'une manipulation de la dérivée deuxième de  $\chi_e^0(Q)$  à partir de (2.31) et après sommation sur  $k$  est  $\omega_n$ , on obtient

$$\begin{aligned} c(T_c^0) &= \frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_e^0}{dQ^2} \Big|_{Q=0} \\ &= \hbar^2 v_F^2 \times b(T_c^0), \end{aligned} \quad (2.42)$$

où nous avons fixé la température à  $T_c^0$ . La somme des contributions jusqu'à l'ordre quartique pour  $\mathcal{F}$  donne l'énergie libre Landau-Ginzburg dans l'espace de Fourier

$$\mathcal{F}[\Delta^*, \Delta] = \sum_{\mathbf{Q}} \left[ a(T) + c(T_c^0) Q^2 \right] |\Delta_{\mathbf{Q}}|^2 + \frac{b(T_c^0)}{L} \sum_{\{\mathbf{Q}\}} \Delta_{\mathbf{Q}_1} \Delta_{\mathbf{Q}_2} \Delta_{\mathbf{Q}_3}^* \Delta_{\mathbf{Q}_4}^* \delta_{\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 = \mathbf{Q}_3 + \mathbf{Q}_4}. \quad (2.43)$$

À l'aide de la transformée de Fourier de  $\Delta(Q)$

$$\Delta(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{Q}} \Delta(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}x}, \quad (2.44)$$

la fonctionnelle Landau-Ginzburg dans l'espace réel prend finalement la forme

$$\mathcal{F}_{GL}[\Delta^*, \Delta] = \int_0^L dx \left\{ a(T) |\Delta(x)|^2 + c(T_c^0) \left| \frac{d\Delta(x)}{dx} \right|^2 + b(T_c^0) |\Delta(x)|^4 \right\}. \quad (2.45)$$

## 2.3 Fluctuations et méthode de la matrice de transfert

Dans cette section, nous présenterons les résultats de la méthode de matrice de transfert pour les fluctuations unidimensionnelles associées à l'instabilité de Peierls. La méthode permet de résoudre exactement le problème de la fonction de corrélation des fluctuations unidimensionnelles dans la limite statique. Cette méthode transforme un problème de la physique statistique classique à une dimension en un problème de la mécanique quantique en dimension zéro. Les résultats obtenus en utilisant cette méthode sont exacts [28].

L'utilisation de la méthode nécessite d'écrire la fonctionnelle Landau-Ginzburg dans l'espace réel comme à l'équation (2.45). Prenant ce point de départ, nous considérons  $e^{-\beta\mathcal{F}_{GL}[\Delta^*,\Delta]}$  comme un facteur de Boltzmann pour les configurations de  $\Delta^*$ . Nous écrivons alors la fonction de partition comme une intégrale fonctionnelle sur les configurations (fluctuations) du paramètre d'ordre complexe  $\Delta^{(*)}$  qui est une fonction de la position,

$$\mathcal{Z} = \int \int D\Delta D\Delta^* e^{-\beta\mathcal{F}_{GL}[\Delta^*,\Delta]}, \quad (2.46)$$

où la fonctionnelle Landau-Ginzburg sous sa forme discrète est donnée par

$$\mathcal{F}_{GL}[\Delta^*,\Delta] = \sum_i a \left\{ a(T)|\Delta_i|^2 + c(T_c^0) \frac{|\Delta_{i+1} - \Delta_i|^2}{a^2} + b(T_c^0)|\Delta_i|^4 \right\}, \quad (2.47)$$

où  $a$  et  $i$  représentent respectivement le pas et les sites du réseau à 1D. Il est possible, en utilisant la méthode de matrice de transfert, de réduire la dimension spatiale de notre système classique de dimension  $d = 1$  à un système quantique de dimension  $d = 0$  [29, 30]. Pour les conditions aux limites périodiques  $\Delta_L = \Delta_0$ . Cette expression de la fonction de partition,  $\mathcal{Z}$ , peut être directement évaluée si les  $\Phi_n$  sont des fonctions propres de l'opérateur de transfert :

$$\int d\Delta_i^* d\Delta_i e^{-\beta(\Delta x)\epsilon_n \mathcal{F}_{GL}[\Delta_{i+1},\Delta_i]} \Phi_n(\Delta_i) = e^{-\beta(\Delta x)\epsilon_n} \Phi_n(\Delta_{i+1}). \quad (2.48)$$

On peut alors écrire la fonction de partition sous la forme :

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta L \epsilon_n}, \quad (2.49)$$

où  $\epsilon_n$  est l'énergie propre obéissant à l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\Phi_n = \epsilon_n \Phi_n, \quad (2.50)$$

où l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + A|\psi|^2 + B|\psi|^4, \quad (2.51)$$

où dans le cas complexe  $\psi = |\psi|e^{i\varphi}$ , où  $|\psi|$  est l'amplitude du paramètre d'ordre et  $\varphi$  sa phase.

A, B et m sont donnés par :

$$A = (k_B T_c^0)^2 \xi_0 N(\epsilon_F) \ln \frac{T}{T_c^0}, \quad (2.52)$$

$$B = (k_B T_c^0)^2 \xi_0 N(\epsilon_F) \frac{7\zeta(3)}{16\pi^2}, \quad (2.53)$$

$$m = \frac{2C}{\xi_0^2 (k_B T)^2}, \quad (2.54)$$

où C est donné par :

$$C = \frac{\hbar^2 v_F^2}{k_B T_c^0} \frac{7\zeta(3)}{16\pi^4}, \quad (2.55)$$

et le paramètre d'ordre normalisé est :

$$\psi \equiv \frac{\Delta}{k_B T_c^0}. \quad (2.56)$$

Nous pouvons encore réécrire l'hamiltonien (2.51) en un hamiltonien sans dimension

$$\frac{8\beta^2 C}{\xi_0^2} \mathcal{H} = \bar{\mathcal{H}} = 2 \left\{ - \left( \frac{\partial^2}{\partial |\psi|^2} + \frac{1}{|\psi|} \frac{\partial}{\partial |\psi|} + \frac{1}{|\psi|^2} \frac{\partial}{\partial \varphi^2} \right) + \bar{a}|\psi|^2 + \bar{b}|\psi|^4 \right\} \quad (2.57)$$

avec

$$\begin{aligned}\bar{a} &= (k_B T_c^0)^2 a(T) \frac{8\beta^2 C}{\xi_0} \\ \bar{b} &= (k_B T_c^0)^4 b(T_c^0) \frac{8\beta^2 C}{\xi_0}.\end{aligned}\tag{2.58}$$

Vu que notre paramètre d'ordre est de dimension deux, nous pouvons utiliser les éléments de matrice de  $\bar{\mathcal{H}}$  dans la base des fonctions propres  $|n_d, n_g\rangle$  de l'oscillateur harmonique à deux dimensions [31] correspondant à la partie quadratique de (2.57). Ici  $n_d$  et  $n_g$  sont les nombres quantiques pour les quantas circulaires droits et gauches. Les éléments de matrice dans cette base deviennent :

$$\bar{\mathcal{H}} \{ (n'_d, n'_g) (n_d, n_g) \} = \langle n'_d, n'_g | \bar{\mathcal{H}} | n_d, n_g \rangle . \tag{2.59}$$

Ici  $n_d(n_g)$  représente le nombre de quanta circulaire droite (gauche) et  $a_{d,g}^+$  et  $a_{d,g}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation de quanta circulaire droite (gauche).  $\bar{\mathcal{H}}(a_g^+, a_g, a_d^+, a_d)$  est l'expression de l'hamiltonien réduit en termes des opérateurs de création et d'annihilation de quanta circulaire droit et gauche, ce qui nous permet de trouver les relations de récurrence des éléments de matrice de  $\bar{\mathcal{H}}$

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{H}} \{ (n_d, n_g), (n_d, n_g) \} &= 2[(n_d + n_g + 1)(1 + \bar{a}) \\ &\quad + (n_d^2 + n_g^2 + 4n_d n_g + 3n_d + 3n_g + 2)\bar{b}]\end{aligned}\tag{2.60}$$

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{H}} \{ (n_d, n_g), (n_d - 1, n_g - 1) \} &= 2[(\bar{a} - 1) + (2n_d + 2n_g + 4)\bar{b}]\sqrt{n_d}\sqrt{n_g} \\ \bar{\mathcal{H}} \{ (n_d, n_g), (n_d - 2, n_g - 2) \} &= 2\sqrt{n_d(n_d - 1)}\sqrt{n_g(n_g - 1)}\bar{b}.\end{aligned}\tag{2.61}$$

Les relations ci-dessous

$$\det(\bar{\mathcal{H}} - \bar{\epsilon}_n \mathbb{1}) = 0 \tag{2.62}$$

$$\bar{\mathcal{H}}|\Phi_n\rangle - \bar{\epsilon}_n|\Phi_n\rangle = 0 \tag{2.63}$$

permettent d'obtenir les énergies propres  $\epsilon_n = \bar{\epsilon}_n \times \frac{\xi_0^2}{8\beta^2 C}$  et les fonctions propres  $|\Phi_n\rangle$ .

On notera que l'hamiltonien de transfert  $\bar{\mathcal{H}}$  est seulement fonction du rapport  $\frac{T}{T_c^0} = t$ . Toute la dépendance sur les autres constantes microscopiques est absorbée dans la redéfinition du paramètre d'ordre.



### 2.3.1 Longueur de corrélation

La méthode de matrice de transfert permet aussi d'exprimer la fonction de corrélation du paramètre d'ordre

$$\langle \Delta^*(x)\Delta(0) \rangle = (k_B T_c^0)^2 \sum_n |\langle \Phi_n | \psi | \Phi_0 \rangle|^2 e^{-\beta x(\epsilon_n - \epsilon_0)} \quad (2.64)$$

en termes des énergies propres  $\epsilon_n$  qui diagonalisent  $\bar{\mathcal{H}}$  et des éléments de matrice hors diagonaux entre les états excités  $\Phi_n$  et le fondamental  $\Phi_0$ . Seule la différence  $\epsilon_1 - \epsilon_0$  peut tendre vers zéro lorsque  $T \rightarrow 0$ , alors que  $\epsilon_{n \geq 2} - \epsilon_0$  reste fini. Ainsi, dans une excellente approximation, on ne retient que le premier état excité,

$$\langle \Delta^*(x)\Delta(0) \rangle \approx (k_B T_c^0)^2 |\langle \Phi_1 | \psi | \Phi_0 \rangle|^2 e^{-\beta x(\epsilon_1 - \epsilon_0)}. \quad (2.65)$$

De cette expression, la décroissance exponentielle permet d'introduire l'expression

$$\xi^{-1} = \beta(\epsilon_1 - \epsilon_0), \quad (2.66)$$

comme la longueur de corrélation reliée à l'écart du premier niveau excité  $\epsilon_1$  au fondamental  $\epsilon_0$  du double puits (chapeau mexicain) de potentiel  $V(\psi) = \bar{a}|\psi|^2 + \bar{b}|\psi|^4$  de l'hamiltonien de transfert (2.57) [29, 30, 32] (voir figure (2.3)). La longueur

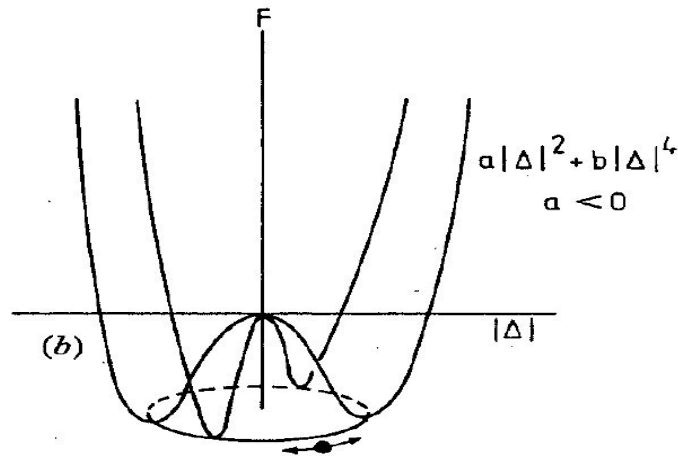


FIGURE 2.3 – Particule dans un double puits de potentiel [5].

de corrélation fonction de la température, normalisée par la longueur de cohérence

$\xi_0$ , est donnée en unités réduites par

$$\frac{\xi^0}{\xi} = \frac{2\pi^2}{7\zeta(3)} t(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_0), \quad (2.67)$$

où  $t = \frac{T}{T_c^0}$  et

$$\bar{\epsilon} = \frac{8\beta^2 C}{\xi_0^2} \epsilon. \quad (2.68)$$

Les résultats calculés par Matlab sont reportés à la figure (2.4). Nous constatons que  $\xi \rightarrow \infty$  lorsque  $T \rightarrow 0$ . En effet, à une dimension, il n'y a pas de transition de phase et donc la longueur de corrélation reste finie sauf à  $T = 0$ . A la limite  $T \rightarrow 0$  à la figure (2.5), le comportement à basse température est celui du rotateur rigide dont les équations sont présentées en annexe B. Dans ce cas, nous voyons que  $\xi$  évolue en  $\frac{1}{T}$  avec la température et diverge lorsque  $T \rightarrow 0$ .

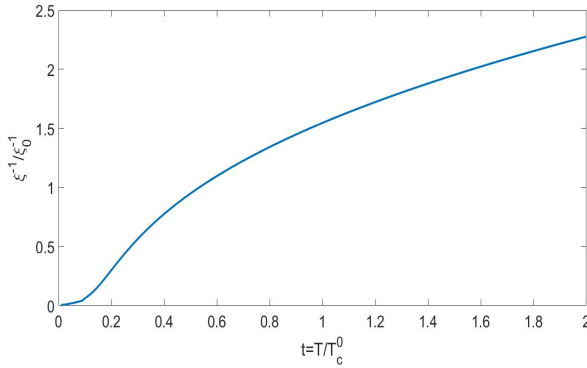


FIGURE 2.4 – Variation de la longueur de corrélation des fluctuations en fonction de la température.

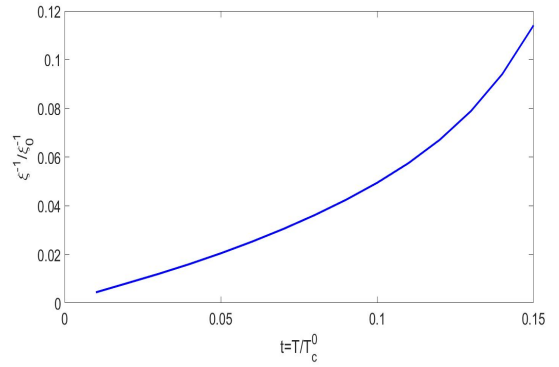


FIGURE 2.5 – Variation de la longueur de corrélation des fluctuations à très basse température.

### 2.3.2 Fluctuations du paramètre d'ordre

On s'intéresse dans ce paragraphe aux fluctuations du paramètre d'ordre de l'instabilité de Peierls en fonction de la température. Pour les calculer, considérons le fondamental  $|\Phi_0\rangle$  comme un développement dans la base des vecteurs de

l'oscillateur harmonique 2D :  $\{|n_d, n_g\rangle\}$ ,

$$|\Phi_0\rangle = \sum_{n_d, n_g} c_{n_d, n_g} |n_d, n_g\rangle, \quad (2.69)$$

où  $c_{n_d, n_g}$  sont les coefficients dans la base des  $\{|n_d, n_g\rangle\}$ . La valeur moyenne de l'amplitude du paramètre d'ordre est donnée par la relation

$$\langle |\psi|^2 \rangle = \langle \Phi_0 | |\psi|^2 | \Phi_0 \rangle, \quad (2.70)$$

où  $|\psi|^2 = n_d + n_g + 1 + a_g^+ a_d^+ + a_g a_d$ . Après avoir effectué le produit scalaire, nous obtenons

$$\langle |\psi|^2 \rangle = \sum_{i=1}^n |c_i|^2 (2i - 1) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} |c_{i+1} c_i| i, \quad (2.71)$$

où  $n$  est la dimension de  $|\Phi_0\rangle$  et  $c_i$  ses coefficients obtenus par (2.50). Les résultats de nos calculs sont reportés à la figure (2.6). Dans cette figure, nous observons d'abord une chute graduelle des fluctuations en abaissant la température et l'existence d'un minimum qui peut être expliquée par l'apparition d'un point d'inflexion pour  $\xi$  qui croît rapidement. Ensuite, vers les basses températures ( $T \ll T_C$ ), nous constatons une augmentation de ( $\sqrt{\langle |\psi|^2 \rangle}$ ), cette augmentation est due à l'existence de nouveaux minima  $|\psi_0| \neq 0$  qui compensent l'effet de la baisse de température. Enfin, l'augmentation du paramètre vers les hautes températures s'explique par les fluctuations thermiques d'amplitude de  $\psi$ .

### 2.3.3 Susceptibilité d'onde de densité de charge

Dans cette section, nous traiterons de la susceptibilité d'onde de densité de charge  $\chi$ . Elle est définie par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation pour le paramètre d'ordre. Par la méthode de la matrice de transfert, elle suit selon (2.65) une décroissance exponentielle [29]. Par le théorème de fluctuation-dissipation dans sa version statique, nous avons

$$\chi_{1D}(Q + 2k_F) = \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Delta^*(x) \Delta(0) \rangle e^{-iQx} dx. \quad (2.72)$$

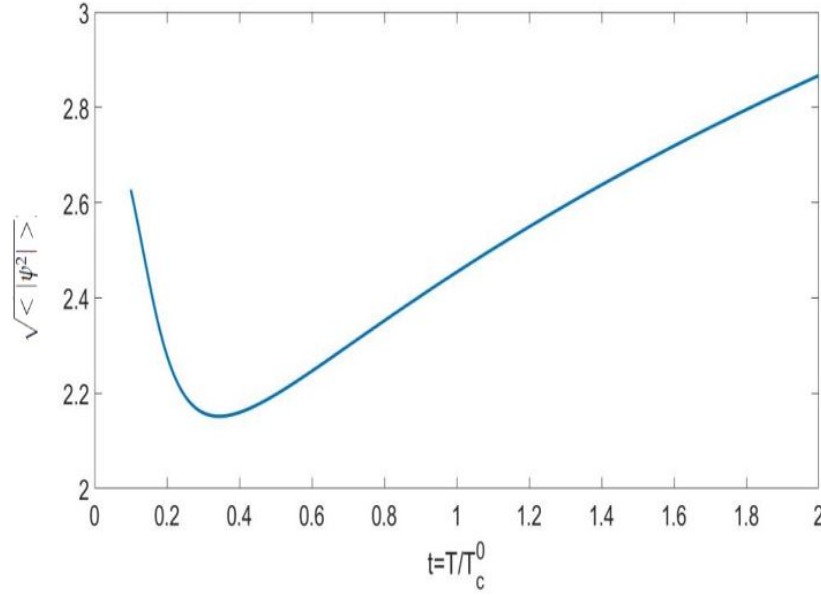


FIGURE 2.6 – Fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre ( $\sqrt{\langle |\psi^2| \rangle}$ ) en fonction de la température

À l'aide de  $\xi(T)$ , la transformée de Fourier conduit à une forme lorentzienne

$$\chi_{1D}(Q + 2k_F) = \frac{(k_B T_c^0)^2 \langle |\psi|^2 \rangle}{k_B T} \frac{2\xi}{1 + Q^2 \xi^2}. \quad (2.73)$$

En définissant l'expression sans dimension  $\bar{\chi} = \frac{\chi}{\hbar v_F}$ , nous obtenons à  $Q = 0$

$$\bar{\chi}_{1D}(2k_F) = \frac{8(k_B T_c^0)^2 \langle |\psi|^2 \rangle}{\pi^2 t^2} \frac{1}{\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_0}, \quad (2.74)$$

où  $t = \frac{T}{T_c}$ .

Nous avons calculé cette dernière dans Matlab et les résultats sont reportés à la figure (2.7). Dans cette figure, nous observons une évolution en  $\frac{1}{T-T^*}$  de la susceptibilité d'onde de densité de charge à haute température, où  $T^*$  est une sorte de température champ moyen renormalisée par les fluctuations. Cette linéarité est modifiée lorsque  $T \rightarrow 0$  où  $\chi_{1D}(2k_F)$  diverge. La relation (2.73) montre une divergence de  $\chi_{1D}(2k_F)$  à la même température que celle de  $\xi$  (voir figure (2.5)), où  $t = \frac{T}{T_c}$

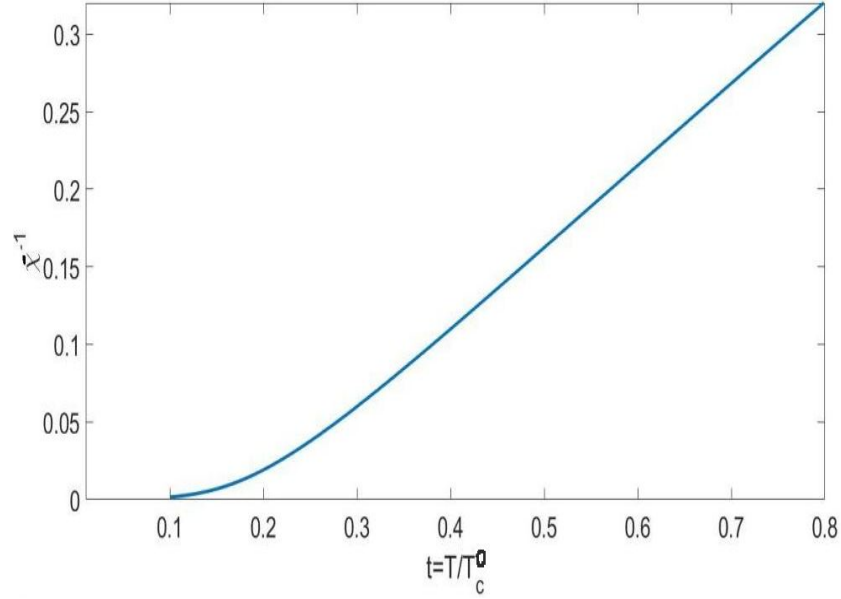


FIGURE 2.7 – Évolution de l'inverse de la susceptibilité (normalisée) d'onde de densité de charge à une dimension,  $\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)$ , en fonction de la température.

### Extension au cas dynamique

Pour le calcul du coefficient Seebeck et en particulier du calcul du taux de diffusion des électrons sur les fluctuations d'onde de densité de charge en fonction de l'énergie, une connaissance de  $\chi_{1D}(Q + 2k_F, \omega)$  en fonction non seulement du vecteur d'onde  $Q$ , mais aussi de la fréquence  $\omega$  est nécessaire. La méthode de la matrice de transfert ne donne pas ce type d'expression. Il est possible cependant de connaître l'expression que  $\chi_{1D}(Q + 2k_F, \omega)$  devrait prendre. Pour ce faire, on réexprime dans un premier temps  $\chi_{1D}(Q + 2k_F)$  sous la forme

$$\chi_{1D}(Q + 2k_F) = \frac{2(k_B T_c^0)^2 \langle |\psi|^2 \rangle_0}{k_B T} \frac{\frac{\tilde{\zeta}_0^2}{\zeta}}{\frac{\tilde{\zeta}_0^2}{\zeta^2} + \zeta_0^2 Q^2}, \quad (2.75)$$

où l'on fait apparaître un terme en  $\tilde{\zeta}_0^2 Q^2$  au dénominateur. Ce terme est en fait celui du développement de la susceptibilité électronique  $\tilde{\chi}_e^0(Q + 2k_F, \omega)$  donnée en (2.31) en fonction de  $Q$  (voir annexe A). La dépendance en fréquence de cette susceptibilité

peut être obtenue par l'expression développée en annexe

$$\tilde{\chi}_e^0(Q + 2k_F, \omega_m) = \tilde{\chi}_e^0(2k_F, T) + \tilde{\xi}_0^2 Q^2 + \Gamma_0 |\omega_m| + \dots, \quad (2.76)$$

où on définit

$$\Gamma_0 = \frac{\hbar\pi}{8k_B T} \quad (2.77)$$

est un coefficient d'amortissement des fluctuations.

On fait ainsi apparaître un terme d'amortissement  $\Gamma_0 |\omega_m|$  qui s'ajoute au terme  $\tilde{\xi}_0^2 Q^2$ , ce qui suggère d'utiliser la généralisation

$$\chi_{1D}(Q, \omega_m) = \frac{2(k_B T_c^0)^2 < |\psi|^2 >_0}{k_B T} \frac{\tilde{\xi}}{1 + \tilde{\xi}^2 Q^2 + \Gamma |\omega_m|}, \quad (2.78)$$

où

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\tilde{\xi}_0^2}{\tilde{\xi}^2}, \quad (2.79)$$

qui est un terme d'amortissement lié à  $\tilde{\xi}$ .

La prolongement analytique  $i\omega_m \rightarrow \omega + i0^+$  nous permet d'avoir l'expression de la susceptibilité dynamique

$$\chi_{1D}(Q + 2k_F, \omega) = \frac{2(k_B T_c^0)^2 < |\psi|^2 >_0}{k_B T} \frac{\tilde{\xi}}{1 + Q^2 \tilde{\xi}^2 - i\Gamma\omega}. \quad (2.80)$$

Cette susceptibilité entrera dans l'équation de Boltzmann.

## Influence du couplage interchaîne

Afin d'avoir la possibilité d'une transition de phase à température finie, nous devons inclure l'influence du couplage interchaîne  $V_\perp$  qui décrit l'interaction coulombienne entre les ondes de densité de charge des chaînes  $i$  et  $j$  les plus proches voisines. Ainsi, on peut inclure cette interaction en généralisant l'énergie libre du

système sous la forme,

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\Delta^*, \Delta] &= \sum_i \int_0^L dx \left\{ a(T) |\Delta_i(x)|^2 + c(T_c^0) \left| \frac{d\Delta_i(x)}{dx} \right|^2 + b(T_c^0) |\Delta_i(x)|^4 \right\} \\ &\quad + \sum_{\langle i,j \rangle} V_\perp \int_0^L dx \Delta_i^*(x) \Delta_j(x) dx \\ &= \mathcal{F}_{1D}[\Delta^*, \Delta] + \mathcal{F}_\perp[\Delta^*, \Delta],\end{aligned}\tag{2.81}$$

où  $\Delta_i(x)$  est le paramètre d'ordre de la chaîne  $i$ . Sa transformée de Fourier s'écrit

$$\Delta_i(x) = \frac{1}{\sqrt{LN_\perp}} \sum_{q, \vec{q}_\perp} \Delta_i(q, \vec{q}_\perp) e^{iQx} e^{i\vec{q}_\perp \cdot \vec{r}_i},\tag{2.82}$$

où  $N_\perp$  est le nombre de chaînes d'un réseau que l'on supposera soit linéaire ( $D = 2$ ) ou carré ( $D = 3$ ). Supposons que le système interagit avec un champ externe  $h$ , tel que sa contribution à l'énergie libre est :

$$\mathcal{F}_h[\Delta^*, \Delta] = - \sum_i \int_0^L dx \{ h_i^*(x) \Delta_i(x) + h_i(x) \Delta_i^*(x) \}.\tag{2.83}$$

Alors l'énergie libre totale devient

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{1D} + \mathcal{F}_\perp + \mathcal{F}_h.\tag{2.84}$$

Faisant un traitement champ moyen du terme interchaîne dans (2.81), et une transformée de Fourier de l'ensemble, nous parvenons à

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{1D} - \sum_{Q, \vec{q}_\perp} \left\{ \Delta^*(Q, \vec{q}_\perp) h_{eff}(Q, \vec{q}_\perp) + \Delta(Q, \vec{q}_\perp) h_{eff}^*(Q, \vec{q}_\perp) \right\}\tag{2.85}$$

avec

$$h_{eff}(Q, \vec{q}_\perp) = h(Q, \vec{q}_\perp) - V_\perp(\vec{q}_\perp) < \Delta(Q, \vec{q}_\perp) >,\tag{2.86}$$

à partir de la réponse linéaire

$$< \Delta^*(Q, \vec{q}_\perp) > = \chi_{1D}(2k_F + Q) h_{eff}(Q, \vec{q}_\perp)\tag{2.87}$$

et de (2.86), la définition

$$\frac{\delta < \Delta(Q, \vec{q}_\perp) >}{\delta h(Q, \vec{q}_\perp)} = \chi_{2D,3D}(Q + 2k_F, \vec{q}_\perp) \quad (2.88)$$

de la susceptibilité au vecteur d'onde  $Q, \vec{q}_\perp$  conduit à

$$\chi_{2D,3D}(Q + 2k_F, \vec{q}_\perp) = \frac{\chi_{1D}(Q + 2k_F)}{1 + V_\perp(\vec{q}_\perp)\chi_{1D}(Q + 2k_F)}, \quad (2.89)$$

laquelle définit les susceptibilités 2D et 3D dans une approximation de champ moyen transverse [30]. Pour les cas d'un réseau linéaire (2D) ou carré de chaînes (3D), nous avons respectivement pour une interaction plus proches voisins :

$$V_\perp(q_\perp) = \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_\perp d_\perp) \quad (2.90)$$

$$V_\perp(\vec{q}_\perp) = \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_{\perp 1} d_\perp) + \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_{\perp 2} d_\perp). \quad (2.91)$$

$\frac{K}{\hbar v_F}$  et  $d_\perp$  sont respectivement l'amplitude de la constante de couplage et la distance entre les chaînes. Un couplage coulombien répulsif entre chaînes ( $K > 0$ ) donnera un  $V(q_\perp^0 = \frac{\pi}{d_\perp}) < 0$  à  $q_\perp^0 = \frac{\pi}{d_\perp}$ , soit un ordre en antiphase pour les ondes de densité de charge dans la ou les directions transverses. Dans le cas 2D, nous avons (2.92)

$$\tilde{\chi}_{2D}(2k_F, \frac{\pi}{d_\perp}) = \frac{\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)}{1 - K\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)} \quad (2.92)$$

et 3D, on trouve

$$\tilde{\chi}_{3D}(2k_F, \frac{\pi}{d_\perp}, \frac{\pi}{d_\perp}) = \frac{\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)}{1 - 2K\tilde{\chi}_{1D}(2k_F)}. \quad (2.93)$$

Nous avons calculé  $\tilde{\chi}_{2D,3D}$  dans Matlab et les résultats sont reportés à la figure (2.8). La figure représente l'évolution des susceptibilités 1D, 2D et 3D et nous renseigne sur leur différence. Ayant déjà discuté le cas 1D, nous nous concentrons sur les cas 2D et 3D. Ainsi, en plus de la dépendance linéaire à haute température de la forme  $\frac{1}{T - T_c^{2D,3D}}$  observée pour ces cas, il y a émergence d'une température critique  $T_c$  qui n'est plus en 0. Ce  $T_c$  fini s'explique par la présence du couplage interchaîne  $V_\perp$ .



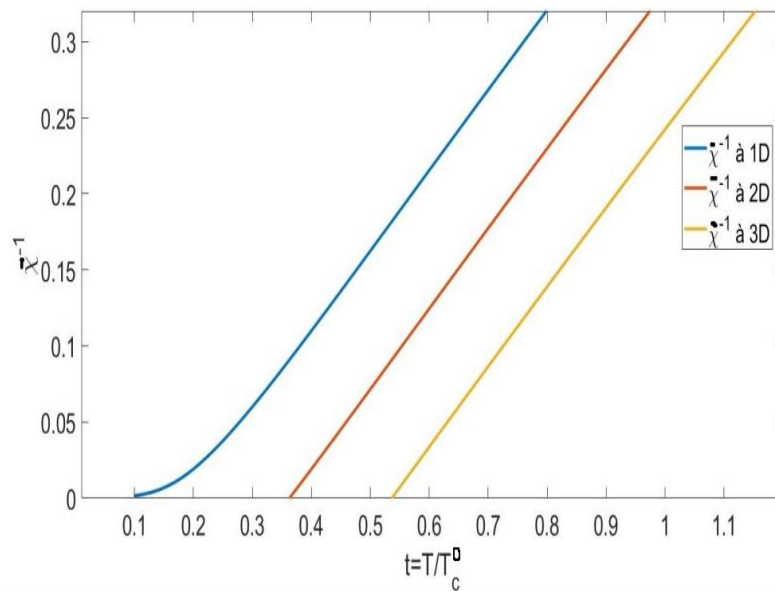


FIGURE 2.8 – Variation des susceptibilités inverses 1D, 2D et 3D en fonction de la température.

## 2.4 Résumé

En résumé, ce chapitre consacré à la description statistique de la fonctionnelle Landau-Ginzburg de l'instabilité de Peierls nous a permis de déterminer l'influence des fluctuations d'onde de densité de charge unidimensionnelles sur la longueur de corrélation du paramètre d'ordre ainsi que sur la susceptibilité de ce dernier. Les résultats de nos simulations avec une discussion sont aussi présentés. Le prochain chapitre portera sur la théorie de Boltzmann, laquelle utilisera ces propriétés afin d'achever le calcul du coefficient Seebeck d'un matériau tel que le *TTF – TCNQ*.

## Chapitre 3

# Coefficient Seebeck approche de Boltzmann

Dans les systèmes électroniques fortement corrélés, les propriétés de transport présentent souvent des écarts par rapport au comportement normal du liquide de Fermi observé dans les métaux conventionnels. Un des exemples les plus remarquables est le cas des supraconducteurs à haute température critique dont presque tous les coefficients de transport ont tendance à présenter des déviations : la résistivité à l'état normal (haute température) augmente de façon linéaire en température, et les coefficients de Hall et de Seebeck ( $Q$ ) varient fortement avec la température [33, 34, 35]. Ainsi, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction générale, nous présenterons l'influence de la dépendance en énergie du taux de diffusion qui est la plupart du temps négligée dans le calcul du coefficient Seebeck [14]. Pour cela, nous utiliserons l'approche de Boltzmann semi-classique. Dans un premier temps, nous traiterons l'équation de Boltzmann en présence d'interaction électron-phonon menant au couplage des électrons aux fluctuations collectives d'onde de densité de charge de basse énergie à l'origine d'une instabilité de Peierls à une dimension. Nous procéderons à sa linéarisation pour enfin permettre une intégration numérique, laquelle sera présentée au chapitre suivant.

### 3.1 Équation de Boltzmann en présence d'interaction électron-phonon

Dans l'optique de décrire la cinétique d'un gaz atomique, Boltzmann a introduit, avec une intuition remarquable, plus d'un demi-siècle avant l'avènement de la mécanique quantique, une description de type probabiliste de l'évolution d'un concept de diffusion de particules [10]. Il a introduit une distribution de probabilité à une seule particule dans l'espace des phases des variables canoniques  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ . Cette fonction de distribution est habituellement notée  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  et est quasi-classique, car en mécanique quantique, les opérateurs  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  ne commutent pas [10, 34, 36, 37, 38, 39, 40]. Les variables  $\vec{r}$ ,  $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$  et  $t$  sont respectivement la position, le vecteur d'onde et le temps. La fonction  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  que l'on notera  $f(k, t)$  à une dimension obéit à l'équation

$$\begin{aligned} \frac{df(k, t)}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f + \frac{dp}{dt} \cdot \nabla_{\hbar k} f \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + v_k \cdot \nabla_r f + \hbar \frac{dk}{dt} \cdot \nabla_{\hbar k} f \\ &= \left( \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right)_{coll}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

où  $\left( \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right)_{coll}$  est le terme de collisions des particules et donnera lieu à un changement de la fonction de distribution, décrivant ainsi l'effet des collisions sur le transport. La règle d'or de Fermi nous permet d'avoir la probabilité de transition par unité de temps lors des collisions et donc la contribution à  $\left( \frac{\partial f(k)}{\partial t} \right)_{coll}$  [31]. Pour un gaz de Fermi 1D en interaction avec les phonons tel que décrit en (2.11), les électrons, en absorbant ou en émettant un phonon  $q$ , sont diffusés de  $k$  à  $k' = k \pm q$ , (voir figure 3.1). Le terme de collision électron-phonon prend la forme [34, 41]

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{coll} &= -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} |g(k, k')|^2 [\{f_k (1 - f_{k'}) (1 + N_q) - f_{k'} (1 - f_k) N_q\} \\ &\quad \times \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega_q) + \{f_k (1 - f_{k'}) N_q - f_{k'} (1 - f_k) (1 + N_q)\} \\ &\quad \times \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega_q)], \end{aligned} \quad (3.2)$$

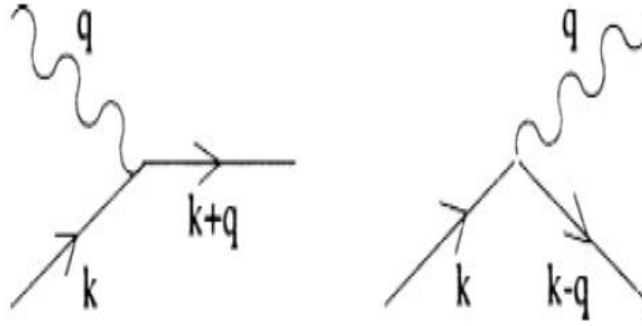


FIGURE 3.1 – Interaction électron-phonon. Gauche(droite) : un phonon (ligne ondulée) est absorbé ou émis par un électron de vecteur d'onde  $k$  qui passe à l'état  $k \pm q$  [10].

où  $g(k, k')$  est le couplage électron-phonon du modèle en liaisons fortes (2.10),  $N_q$  est la fonction de distribution de Bose des phonons. Le premier(deuxième) terme de (3.2) décrit une diffusion d'un électron de  $k$  à  $k'$  accompagnée d'une absorption(émission) d'un phonon de vecteur d'onde  $q$ . Le nombre d'électrons est conservé, mais non le moment total et l'énergie du gaz d'électrons, en raison du transfert au système de phonons. Il faut noter que la distribution des phonons  $N_q$  est aussi gouvernée par une équation de Boltzmann. Dans notre cas, pour des raisons de simplicité, nous considérons la distribution des phonons  $N_q = N_q^0$  qui est à l'équilibre. Également notons que l'équation de Boltzmann ne peut pas être utilisée pour des échelles de temps très courtes car l'hypothèse que l'énergie est conservée n'est plus valide. En effet, dans des intervalles de temps très courts ( $\delta t$ ), l'énergie reste indéterminée à cause de la relation d'incertitude  $\delta t \delta \epsilon > \frac{\hbar}{2}$  [10].

### 3.1.1 Linéarisation de l'équation de Boltzmann

Proche de l'équilibre thermique, l'équation de Boltzmann peut être linéarisée par rapport à la distribution  $f^0$ . Pour simplifier, nous considérons ici un gaz d'électrons spatialement homogène sans dérive. Il s'avère qu'il est avantageux d'utiliser un écart normalisé à la fonction de distribution  $\phi(k, t)$  notée  $\phi_k$ . Ainsi, la fonction de distribution hors équilibre  $f(k)$  et celle à l'équilibre  $f^0$  sont données respectivement

par les équations [10, 34]

$$f_k = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu) - \phi_k} + 1} \quad (3.3)$$

$$f^0 = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}, \quad (3.4)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique.

Par conséquent, en bonne approximation (si les forces motrices ne sont pas trop grandes), il suffit de résoudre l'équation de Boltzmann jusqu'à un ordre linéaire en  $\phi_k$ , du même ordre que la perturbation externe. Ainsi, nous supposons que la fonction de distribution puisse être réécrite par l'équation

$$\begin{aligned} f_k &= f^0 + \delta f_k \\ &\simeq f^0 + \frac{\partial f}{\partial \phi_k} \phi_k + \mathcal{O}(\phi^2) \\ &\simeq f^0 + \frac{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1]^2} \phi_k + \mathcal{O}(\phi^2), \end{aligned} \quad (3.5)$$

ce qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$f_k \simeq f_k^0 + f_k^0 (1 - f_k^0) \phi_k. \quad (3.6)$$

Nous pouvons maintenant écrire l'intégrale de collision en remplaçant  $\delta f$  par son expression et en gardant que les termes linéaires en  $\phi_k$ , nous parvenons à l'équation

$$\begin{aligned}
\frac{df_k}{dt} &= f_k^0 [1 - f_k^0] \frac{d\phi_k}{dt} \\
&= -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} |g(k, k')|^2 [f_k^0 (1 - f_{k'}^0) (1 + N_q) - f_{k'}^0 (1 - f_k^0) N_q \\
&\quad + \{f_k^0 (1 - f_k^0) (1 - f_{k'}^0) (1 + N_q) + f_k^0 f_{k'}^0 (1 - f_k^0) N_q\} \phi_k \\
&\quad - \{f_k^0 f_{k'}^0 (1 - f_{k'}^0) (N_q + 1) + f_{k'}^0 (1 - f_k^0) (1 - f_{k'}^0) N_q\} \phi_{k'}] \\
&\quad \times \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega_q) \\
&\quad - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} |g(k, k')|^2 [f_k^0 (1 - f_{k'}^0) N_q - f_{k'}^0 (1 - f_k^0) (1 + N_q) \\
&\quad + \{f_k^0 (1 - f_k^0) (1 - f_{k'}^0) N_q + f_k^0 f_{k'}^0 (1 - f_k^0) (1 + N_q)\} \phi_k \\
&\quad - \{f_k^0 f_{k'}^0 (1 - f_{k'}^0) N_q + f_{k'}^0 (1 - f_k^0) (1 - f_{k'}^0) (1 + N_q)\} \phi_{k'}] \\
&\quad \times \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega_q).
\end{aligned} \tag{3.7}$$

L'équation (3.7) peut être encore simplifiée en utilisant les relations suivantes à l'équilibre, soit lorsque  $\phi_k = 0$  [41] :

$$f_k^0 [1 - f_{k'}^0] N_q = f_{k'}^0 [1 - f_k^0] (1 + N_q) \tag{3.8}$$

$$f_k^0 [1 - f_{k'}^0] (N_q + 1) = f_{k'}^0 [1 - f_k^0] N_q. \tag{3.9}$$

Après simplification, l'intégrale de collision en termes de  $\phi$  devient :

$$\begin{aligned}
\frac{d\phi_k}{dt} &= -\frac{1}{f_k^0 (1 - f_k^0)} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} |g(k, k')|^2 [f_k^0 (1 - f_{k'}^0) (\phi_k - \phi_{k'}) \\
&\quad \times \{(1 + N_q) \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega_q) + N_q \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega_q)\}].
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Lorsque l'on considère les phonons comme des excitations collectives de basse énergie, du paramètre d'ordre (voir 3.17 et 3.19), l'énergie  $\hbar\omega_q$  est en fait négligeable,

de sorte que les deux processus se superposent et nous arrivons à l'équation

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_k}{dt} &= + \frac{1}{f_k^0(1-f_k^0)} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'} |g(k, k')|^2 [f_k^0(1-f_{k'}^0)(1-\delta_{kk'})\phi_{k'}(1+2N_q)] \\ &\quad \times \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega_q) \\ &\equiv \mathcal{L}\phi_k = - \sum_k \mathcal{L}_{kk'} \phi_{k'}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

laquelle peut être vue comme l'action d'un opérateur linéaire intégral,  $\mathcal{L}$ , appelé l'opérateur de collision.

On peut maintenant montrer comment les fluctuations sont injectées dans l'équation de Boltzmann via la fonction de distribution des phonons  $N_q$ . Pour cela, nous introduisons la fonction de Green retardée des phonons

$$D_{ret}(q, t - t') = -i\theta(t - t') < A(q, t)A(-q, t') - A(-q, t')A(q, t) >, \quad (3.12)$$

où  $\theta(x)$  est la fonction d'Heaviside et  $A(q, t)$  est définie à partir des opérateurs de création et d'annihilation de phonon par la relation

$$A(q, t) = e^{it\tilde{\mathcal{H}}/\hbar} (b_q + b_{-q}^+) e^{-it\tilde{\mathcal{H}}/\hbar}, \quad (3.13)$$

où

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} - \mu N, \quad (3.14)$$

où  $N$  est l'opérateur du nombre de particules.

On peut montrer que la fonction de distribution de phonons  $N_q$  est liée à  $D_{ret}$  par la relation [42]

$$1 + 2N_q = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} n_B(\omega) (2 \times \Im m [D_{ret}(q, \omega)]), \quad (3.15)$$

où

$$n_B(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (3.16)$$

est le facteur de Bose [42, 43] et  $[D_{ret}(q, \omega)]$  est la transformée de Fourier de la relation (3.12) [42].  $\Im m [D_{ret}(q, \omega)]$  est relié par le théorème de fluctuation-dissipation à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle du champ de

phonons :

$$\Im m[D_{ret}(q, \omega)] = \frac{1}{2}(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} dt < b_q(t)b_q^+ + b_{-q}^+(t)b_{-q} > e^{i\omega t}. \quad (3.17)$$

Pour le calcul de la fonction de corrélation, nous allons, en accord avec les hypothèses utilisées en (3.11), remplacer le champ de phonon quantique  $b_q^+$  par sa valeur classique collective associée à la configuration du paramètre d'ordre de Peierls, soit :

$$b_{Q+2k_F}^+ \approx \frac{\Delta^*(Q, t)}{2|\bar{g}|}. \quad (3.18)$$

La partie imaginaire devient :

$$\Im m[D_{ret}(Q, \omega)] = (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \left[ \frac{< \Delta^*(Q, \omega)\Delta(Q, \omega) >}{4|\bar{g}|^2} + \frac{< \Delta^*(Q, -\omega)\Delta(Q, -\omega) >}{4|\bar{g}|^2} \right], \quad (3.19)$$

où selon l'expression obtenue par la matrice de transfert et généralisée au cas dynamique en (2.80), nous avons

$$< \Delta^*(Q, \omega)\Delta(Q, \omega) > = 2(k_B T_c^0)^2 < |\psi|^2 > \frac{\xi}{1 + Q^2 \xi^2 - i\Gamma\omega}. \quad (3.20)$$

Nous obtenons donc pour la partie imaginaire dans la limite basse fréquence pour les fluctuations ( $\beta\hbar\omega \ll 1$ )

$$\Im m[D_{ret}(Q, \omega)] = 2\hbar\omega \left[ \frac{1}{|\bar{g}|^2} \left( \frac{T_c^0}{T} \right)^2 \frac{< |\psi|^2 > \xi(1 + Q^2 \xi^2)}{(1 + Q^2 \xi^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right], \quad (3.21)$$

où  $< |\psi|^2 >$ ,  $\xi$  et  $\Gamma$  sont donnés respectivement par (2.66), (2.71) et (2.79). En remplaçant  $\Im m[D_{ret}(Q, \omega)]$  dans l'équation de Boltzmann qui est fortement piquée



à  $\epsilon_{k'} - \epsilon_k \sim \hbar\omega$ , l'intégration sur les fréquences conduit à l'équation

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_k}{dt} &= -\mathcal{L}\phi_k \\ &= -\left(\frac{T_c^0}{T}\right)^2 \frac{\xi_0}{L} \sum_Q \frac{(1-f_{k+2k_F+Q}^0)}{(1-f_k^0)} \left(\frac{\epsilon_{k+2k_F+Q}-\epsilon_k}{\hbar}\right) n_B\left[\frac{\epsilon_{k+2k_F+Q}-\epsilon_k}{\hbar}\right] \\ &\quad \left[ \frac{4 < |\psi|^2 > \frac{\xi}{\xi_0} (1+Q^2\xi^2)}{(1+Q^2\xi^2)^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\epsilon_{k+2k_F+Q}-\epsilon_k}{\hbar}\right)^2} \right] (1-\delta_{k,k+2k_F+Q}) \phi_{k+2k_F+Q}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

À l'aide des quantités obtenues par la méthode de la matrice de transfert, cette équation sera solutionnée numériquement pour obtenir la déviation  $\phi_k$  entrant dans l'expression du coefficient Seebeck.

### Extension au cas 2D et 3D

Pour effectuer cette extension, nous allons inclure l'influence du couplage interchaîne  $V_\perp$  qui décrit l'interaction coulombienne entre les ondes de densité de charge des chaînes  $i$  et  $j$  en l'absence de saut à un électron dans les directions transversales. Nous nous intéressons à l'impact de cette interaction sur la susceptibilité d'onde de densité de charge le long des chaînes  $\chi_{ii}(Q, \omega)$ . Pour cela, nous considérons le paramètre d'ordre à deux dimensions  $\Delta(Q, q_\perp, \omega_m)$  et à trois dimensions  $\Delta(Q, \vec{q}_\perp, \omega_m)$  dans l'espace de Fourier-Matsubara. Ainsi, la transformée de Fourier en  $q_\perp$  de la relation (3.20) et l'expression (2.89) permettent d'obtenir à 2D la susceptibilité intrachaîne :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_\perp} \sum_{q_\perp} < \Delta^*(Q, q_\perp, \omega_m) \Delta(Q, q_\perp, \omega_m) > &= \chi_{ii}(Q, \omega_m) \\ &= \frac{1}{N_\perp} \sum_{q_\perp} \frac{\tilde{\chi}_{1D}(Q, \omega_m)}{1 + V_\perp(q_\perp) \tilde{\chi}_{1D}(Q, \omega_m)}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

où

$$V_\perp(q_\perp) = \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_\perp d_\perp) \quad (3.24)$$

est la transformée de Fourier du couplage interchaîne et  $d_\perp$  est la distance entre les chaînes.

À 3D, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{\perp}^2} \sum_{\vec{q}_{\perp}} < \Delta^*(Q, \vec{q}_{\perp}, \omega_m) \Delta(Q, \vec{q}_{\perp}, \omega_m) > = \chi_{ii}(Q, \omega_m) \\ = \frac{1}{N_{\perp}^2} \sum_{\vec{q}_{\perp}} \frac{\tilde{\chi}_{1D}(Q, \omega_m)}{1 + V_{\perp}(\vec{q}_{\perp}) \tilde{\chi}_{1D}(Q, \omega_m)}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

où

$$V_{\perp}(\vec{q}_{\perp}) = \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_{\perp 1} d_{\perp}) + \frac{K}{\hbar v_F} \cos(q_{\perp 2} d_{\perp}) \quad (3.26)$$

et où nous avons supposé que  $N_{\perp}$  et l'amplitude  $K$  sont identiques dans les deux directions transversales.

En remplaçant  $\tilde{\chi}_{1D}(Q, \omega_m)$  par les équations (3.23) et (3.25), puis en suivant les mêmes étapes que précédemment, nous obtenons l'équation linéarisée pour le temps de vie des quasi-particules à 2D :

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_k^{2D}}{dt} = & -4 \left( \frac{T_c^0}{T} \right)^2 \frac{\tilde{\xi}_0}{LN_{\perp}} \sum_{Q, q_{\perp}} \frac{(1 - f_{k+2k_F+Q}^0)}{(1 - f_k^0)} \left( \frac{\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k}{\hbar} \right) n_B \left[ \frac{\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k}{\hbar} \right] \\ & \left( < |\psi|^2 > \frac{\tilde{\xi}_0}{\tilde{\xi}} \right) \left( \frac{(\frac{\tilde{\xi}_0}{\tilde{\xi}})^2 + (\tilde{\xi}_0 Q)^2 - Y[1 - (q_{\perp} \tilde{\xi}_{0\perp})^2]}{\left\{ (\frac{\tilde{\xi}_0}{\tilde{\xi}})^2 + (\tilde{\xi}_0 Q)^2 - Y[1 - (q_{\perp} \tilde{\xi}_{0\perp})^2] \right\}^2 + (\frac{\Gamma_0}{\hbar})^2 [\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k]^2} \right) \\ & (1 - \delta_{k, k+2k_F+Q}) \phi_{k+2k_F+Q}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

où  $q_{\perp}$  est l'écart en vecteur d'onde par rapport au vecteur de modulation transverse  $q_{\perp}^0 = \frac{\pi}{d_{\perp}}$ .

À 3D, on trouve pour l'équation linéarisée

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_k^{3D}}{dt} = & -4\left(\frac{T_c^0}{T}\right)^2 \frac{\xi_0}{LN_{\perp}^2} \sum_{Q, \vec{q}_{\perp}} \frac{(1-f_{k+2k_F+Q}^0)}{(1-f_k^0)} \left( \frac{\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k}{\hbar} \right) n_B \left[ \frac{\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k}{\hbar} \right] \\ & \left( \langle |\psi|^2 \rangle > \frac{\xi_0}{\xi} \right) \left( \frac{(\frac{\xi_0}{\xi})^2 + (\xi_0 Q)^2 - 2Y[1 - (\vec{q}_{\perp} \xi_{0\perp})^2]}{\left\{ (\frac{\xi_0}{\xi})^2 + (\xi_0 Q)^2 - 2Y[1 - (\vec{q}_{\perp} \xi_{0\perp})^2] \right\}^2 + (\frac{\Gamma_0}{\hbar})^2 [\epsilon_{k+2k_F+Q} - \epsilon_k]^2} \right) \\ & (1 - \delta_{k, k+2k_F+Q}) \phi_{k+2k_F+Q}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

où nous définissons  $Y$  par

$$Y = \frac{2 \langle |\psi|^2 \rangle K T_c^0 \xi_0}{\pi T \xi} \quad (3.29)$$

et la longueur de cohérence dans une (2D) ou deux (3D) directions transverses est donnée par :

$$\xi_{0\perp} = \frac{d_{\perp}}{\sqrt{2}}. \quad (3.30)$$

On note qu'en prenant une constante de couplage transverse ( $K$ ), nulle dans les équations (3.27) et (3.28), on retrouve la relation (3.22) à une dimension. Comme à une dimension, les déviations  $\phi_k^{2D}$  et  $\phi_k^{3D}$  entrent respectivement dans le calcul des coefficients Seebeck à 2D et 3D.

## 3.2 Coefficient Seebeck

Nous allons dans ce qui suit dériver l'expression du coefficient Seebeck. Nous commençons par considérer l'équation de Boltzmann en présence d'un champ électrique  $E$  statique uniforme et d'un gradient thermique  $\nabla_r T$

$$v_k \frac{\partial f_k^0}{\partial r} + \frac{e}{\hbar} E \frac{\partial f_k^0}{\partial k} = f_k^0 (1 - f_k^0) \frac{d\phi_k}{dt}. \quad (3.31)$$

Les dérivées partielles de la fonction de distribution à équilibre  $f^0$  peuvent être évaluées comme suit :

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_k^0}{\partial r} &= \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla_r T + \frac{\partial f_k^0}{\partial \mu} \nabla_r \mu \\ &= \frac{\beta}{T} (\epsilon_k - \mu) f_k^0 (1 - f_k^0) \nabla_r T + \beta f_k^0 (1 - f_k^0) \nabla_r \mu\end{aligned}\quad (3.32)$$

$$\frac{\partial f_k^0}{\partial k} = \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \nabla_k \epsilon_k = -\beta f_k^0 (1 - f_k^0) \hbar v_k, \quad (3.33)$$

où  $v_k = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon_k$  est la vitesse au vecteur d'onde  $k$ . Replaçant les équations (3.32) (3.33) dans (3.31), nous arrivons à :

$$k_B \beta^2 v_k (\epsilon_k - \mu) \nabla_r T - e \beta \mathcal{E} v_k = \frac{d\phi_k}{dt} = -\mathcal{L} \phi_k, \quad (3.34)$$

où le champ effectif

$$\mathcal{E} = E + \frac{\nabla_r \mu}{-e} \quad (3.35)$$

est sous la forme d'une somme du champ électrique externe et d'un gradient du potentiel chimique causé par la modification de la répartition des porteurs de charge par le gradient thermique. Il sera commode pour la suite d'écrire la déviation  $\phi_k$  comme la somme de deux termes :

$$\begin{aligned}\phi_k &= -\phi_k^T + \phi_k^{\mathcal{E}} \\ &= -\mathcal{L}^{-1} k_B \beta^2 (\epsilon_k - \mu) v_k \nabla_r T + \mathcal{L}^{-1} e \beta \mathcal{E} v_k,\end{aligned}\quad (3.36)$$

où  $\mathcal{L}^{-1}$  est l'inverse de l'opérateur  $\mathcal{L}$  ( $\mathcal{L} \mathcal{L}^{-1} = \mathbb{1}$ ). Afin d'établir l'expression du coefficient Seebeck, nous devons prendre en compte les densités de courant électrique et thermique qui, à une dimension, sont respectivement données par les équations

$$j_e = \frac{2e}{L} \sum_k v_k f_k \quad (3.37)$$

$$j_{th} = \frac{2}{L} \sum_k (\epsilon_k - \mu) v_k f_k, \quad (3.38)$$

le développement à l'ordre linéaire  $\phi_k = \phi_k^\mathcal{E} - \phi_k^T$  de  $f$  nous permet d'arriver aux relations

$$j_e = \frac{2e}{L} \sum_k v_k f_k^0 (1 - f_k^0) (\phi_k^\mathcal{E} - \phi_k^T) \quad (3.39)$$

$$j_{th} = \frac{2}{L} \sum_k (\epsilon_k - \mu) v_k f_k^0 (1 - f_k^0) (\phi_k^\mathcal{E} - \phi_k^T) \quad (3.40)$$

pour lesquelles la partie d'équilibre ne donne aucune contribution aux courants. Définissons les déviations normalisées

$$\bar{\phi}_k^\mathcal{E} = \frac{\phi_k^\mathcal{E}}{e\beta\mathcal{E}v_k} \quad (3.41)$$

$$\bar{\phi}_k^T = \frac{\phi_k^T}{k_B\beta^2(\epsilon_k - \mu)\nabla_r T v_k}. \quad (3.42)$$

Les courants peuvent être mis sous la forme matricielle ci-dessous :

$$\begin{bmatrix} j_e \\ j_{th} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{E} \\ -\nabla_r T \end{bmatrix}. \quad (3.43)$$

Les expressions de  $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{21}$  et  $K_{22}$  sont données par

$$K_{11} = \frac{2e^2\beta}{L} \sum_k v_k^2 f_k^0 (1 - f_k^0) \mathcal{L}^{-1} \mathcal{E} \quad (3.44)$$

$$K_{12} = \frac{2e\beta^2 k_B}{L} \sum_k v_k^2 f_k^0 (1 - f_k^0) \mathcal{L}^{-1} (\epsilon_k - \mu) \nabla_r T \quad (3.45)$$

$$K_{21} = \frac{\beta e}{L} \sum_k (\epsilon_k - \mu) v_k f_k^0 (1 - f_k^0) \mathcal{L}^{-1} \mathcal{E} \quad (3.46)$$

$$K_{22} = \frac{\beta^2 k_B}{L} \sum_k (\epsilon_k - \mu)^2 v_k f_k^0 (1 - f_k^0) \mathcal{L}^{-1} \nabla_r T. \quad (3.47)$$

Le courant électrique est donc donné par :

$$j_e = K_{11} \mathcal{E} - K_{12} \nabla_r T, \quad (3.48)$$

où on peut identifier le terme diagonal  $K_{11} = \sigma$  à la conductivité électrique. Lorsqu'une différence de température est maintenue aux extrémités d'un échantillon métallique ou d'un semi-conducteur ou encore d'un conducteur organique et qu'aucun courant électrique n'est autorisé à circuler alors une différence de potentiel électrostatique s'établit entre les régions de l'échantillon. Le coefficient Seebeck  $Q$  est défini par la condition de courant nul,  $j_e = 0$ , alors nous arrivons à l'expression :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{K_{21}}{K_{11}} \\ &= \frac{\mathcal{E}}{\nabla_r T} \\ &= \frac{\frac{2e\beta^2 k_B}{L} \sum_k v_k^2 f_k^0 (1 - f_k^0) (\epsilon_k - \mu) \bar{\phi}_k}{\frac{2e^2 \beta k_B}{L} \sum_k v_k^2 f_k^0 (1 - f_k^0) \bar{\phi}_k}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Cette condition implique que  $\bar{\phi}_k^{\mathcal{E}} = \bar{\phi}_k^{\mathcal{T}}$  et ils obéissent à l'équation unique :

$$\mathcal{L} \bar{\phi}_k^{\mathcal{E},T} \longrightarrow \sum_{k'} \mathcal{L}_{kk'} \bar{\phi}_{k'} = 1 \quad (3.50)$$

avec l'opérateur  $\mathcal{L}$  qui est donnée en (3.22) et la notation  $\bar{\phi}_k^{\mathcal{E},T} \longrightarrow \bar{\phi}_{k'}$  pour la suite. Les unités de  $\bar{\phi}_k$  correspondent à un temps, qui est en fait le temps de vie des quasi-particules.

La relation (3.49) peut aussi s'écrire en fonction de l'énergie

$$Q = \frac{\int d\epsilon_k N(\epsilon_k) f^0(\epsilon_k) [1 - f^0(\epsilon_k)] \bar{\phi}_{\epsilon_k} (\epsilon_k - \mu) v_{\epsilon_k}^2}{\int d\epsilon_k N(\epsilon_k) f^0(\epsilon_k) [1 - f^0(\epsilon_k)] \bar{\phi}_{\epsilon_k} v_{\epsilon_k}^2}, \quad (3.51)$$

où la densité d'états et la vitesse en fonction de l'énergie pour une bande en liaisons fortes sont respectivement données par

$$N(\epsilon_k) = \frac{1}{2t_0 \pi a_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\epsilon_k^2}{(2t_0)^2}}} \quad (3.52)$$

et

$$v_{\epsilon_k} = \frac{2t_0 a}{\hbar} \sqrt{1 - \frac{\epsilon_k^2}{(2t_0)^2}}. \quad (3.53)$$

Le produit des fonctions de distribution à l'équilibre  $f^0(\epsilon_k)[1 - f^0(\epsilon_k)]$  est fortement piqué au niveau de Fermi  $\epsilon_k = \mu \equiv \epsilon_F$  à basse température. Un développement de type Sommerfeld de  $N(\epsilon_k)$ ,  $v_{\epsilon_k}$  et  $\bar{\phi}_{\epsilon_k}$  autour du niveau de Fermi conduit à

$$Q = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left\{ \frac{d \ln[N(\epsilon_k)]}{d \epsilon_k} \Big|_{\mu} + 2 \frac{d \ln[v_{\epsilon_k}]}{d \epsilon_k} \Big|_{\mu} + \frac{d \ln[\bar{\phi}_{\epsilon_k}]}{d \epsilon_k} \Big|_{\mu} \right\} \quad (3.54)$$

$$\equiv Q_0 + Q_c,$$

où la somme des deux premiers termes correspond à l'expression

$$Q_0 = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{d \ln[N(\epsilon_k)]}{d \epsilon_k} \Big|_{\mu} + 2 \frac{d \ln[v_{\epsilon_k}]}{d \epsilon_k} \Big|_{\mu} \right\} \quad (3.55)$$

qui est associée aux électrons de bande. Son expression est donnée par :

$$Q_0 = -\frac{k_B}{|e|} \frac{\pi^2}{3} (k_B T) \frac{\epsilon_F}{(2t_0)^2 - \epsilon_F^2} \quad (3.56)$$

où  $\epsilon_F = |\epsilon_{k_F}|$  est l'énergie de Fermi. Cette dernière relation donne une dépendance linéaire du coefficient Seebeck en fonction de la température [14]. Elle généralise la relation de Sommerfeld du gaz d'électrons libres (1) au cas d'une bande en liaisons fortes.

### Coefficient Seebeck pour deux types de porteurs de charge

Dans ce qui précède, on a dérivé le coefficient Seebeck pour un seul type de porteurs, soit des électrons correspondant à la bande de TCNQ. En principe, il y a le TTF qui correspond à une bande de trous et à une autre contribution au coefficient Seebeck. Pour deux types de porteurs, on montre à l'annexe C que le coefficient Seebeck est de la forme (C.6),

$$Q(T) = \frac{\sigma_{TCNQ} Q_{TCNQ}(T) + \sigma_{TTF} Q_{TTF}(T)}{\sigma_{TCNQ} + \sigma_{TTF}}, \quad (3.57)$$

qui est une somme pondérée par la conductivité des coefficients Seebeck d'électrons et de trous. Pour le  $TTF - TCNQ$ ,  $\sigma_{TCNQ} \gg \sigma_{TTF}$  et donc [5]

$$Q \approx Q_{TCNQ} \quad (3.58)$$

qui montre que le coefficient Seebeck est en fait dominé par celui de la bande de  $TCNQ$ .

### 3.3 Résumé

En résumé, ce chapitre a traité du calcul du coefficient de Seebeck à l'aide de l'approche de Boltzmann semi-classique. Nous avons linéarisé le terme de collision entre les électrons et les fluctuations d'onde de densité de charge de basse énergie. Enfin, nous avons présenté les densités de courant thermique et électrique, lesquelles nous ont permis d'établir les expressions des déviations  $\bar{\phi}_k$ ,  $\bar{\phi}_{k_{2D}}$  et  $\bar{\phi}_{k_{3D}}$  pour les temps de vie des quasi-particules en une, deux et trois dimensions. Ces derniers nous ont permis ensuite d'obtenir respectivement les coefficients Seebeck  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_{3D}$ . Par ailleurs, les résultats de nos simulations et la comparaison avec les expériences seront présentés dans le prochain chapitre.



## Chapitre 4

# Application et comparaison théorie - expérience

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les résultats obtenus en solutionnant numériquement l'équation de Boltzmann linéarisée afin d'obtenir les temps de vie des quasi-particules  $\bar{\phi}_k$ ,  $\bar{\phi}_{k_{2D}}$  et  $\bar{\phi}_{k_{3D}}$ , lesquels entrent respectivement dans les expressions des coefficients Seebeck 1D, 2D et 3D. Pour résoudre ces équations, nous avons utilisé Matlab et Python. Enfin, nous terminons par une comparaison de ces résultats et ceux des expériences disponibles pour le  $TTF - TCNQ$  en fonction de la pression hydrostatique.

### 4.1 Résultats de simulations à une dimension

Pour obtenir les résultats à 1D, nous avons solutionné numériquement l'équation (3.22). Nous avons utilisé une taille de matrice de collision  $\mathcal{L}$  allant jusqu'à 800 x 800 qui permet une convergence des résultats à toutes les températures. Ainsi, nous présentons à la figure (4.1) l'évolution des temps de vie  $\bar{\phi}_k$  en fonction du vecteur  $k$ , à différentes température réduites  $t = \frac{T}{T_c^0}$ . Nous avons choisi les températures typiques  $t = 0.3, 1$  et  $1.7$  (voir la légende) auxquelles correspondent également les différentes valeurs du niveau de Fermi  $k_F(t)$  qui évolue légèrement en température. Nous avons tracé des lignes verticales pour bien identifier le niveau de Fermi en

fonction de  $t$  calculé à l'annexe D pour un système tel que  $TTF - TCNQ$  avec un remplissage de  $n = 0.59\text{é/site}$ . On note que dans la gamme de température d'intérêt,  $k_F(t)$  augmente légèrement avec  $t$  (voir figure D.2). Les graphiques de  $\bar{\phi}_k$  nous révèlent un minimum autour du vecteur d'onde de Fermi, lequel nous intéresse vu que nous avons fait un développement de type Sommerfeld par rapport au potentiel chimique  $\mu(t)$ . Pour bien voir le comportement du temps de vie, nous avons fait un zoom autour de  $k_F(t)$  à la figure 4.2. Ainsi, le minimum observé s'explique par le fait que les diffusions des électrons par des fluctuations d'onde de densité de charge de vecteurs d'onde près de  $2k_F$  sont beaucoup plus importantes au niveau de Fermi puisqu'elles connectent les points  $k \simeq k_F$  et  $k' \simeq -k_F$  de même énergie, réduisant ainsi le temps vie  $\bar{\phi}_{k=k_F}$ .

On remarque aussi que le minimum de  $\bar{\phi}_k$  n'est pas situé exactement à  $k_F(t)$ , cela

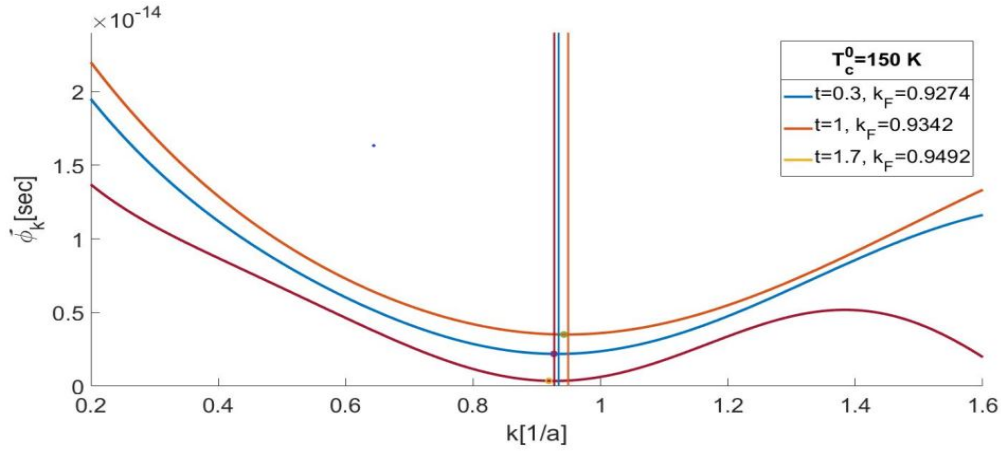


FIGURE 4.1 – Évolution du temps de vie  $\bar{\phi}_k$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  à différentes températures  $t$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum.

montre une brisure de symétrie électron-trou autour de  $k_F$ . Il faut noter qu'au départ le spectre  $\epsilon_k$  n'a pas la symétrie électron-trou autour de  $k_F$  pour un remplissage non demi-rempli. Une symétrie électron-trou parfaite conduirait à un coefficient Seebeck nul. Ici, l'asymétrie implique que  $\bar{\phi}_k$  a une pente non nulle à  $k = k_F$  (ou à  $\epsilon_k = \mu$ ) et donne donc un  $Q_c$  non-nul, corrigeant  $Q = Q_0 + Q_c$ .

L'ordre de grandeur  $\bar{\phi}_k \sim 10^{-15}$  sec calculé au niveau de Fermi est compatible avec le temps de vie des électrons dans un bon métal à température ambiante comme c'est le cas par exemple pour l'or (Au) et l'argent (Ag), lesquels présentent une

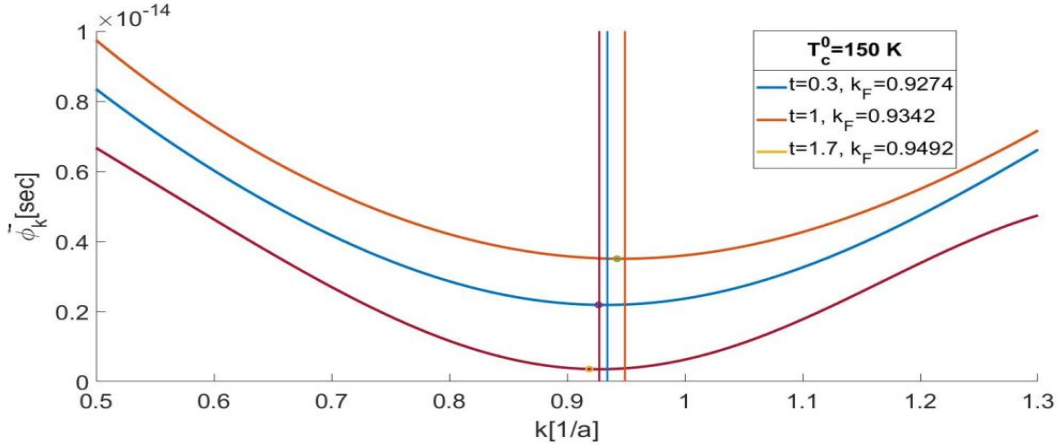


FIGURE 4.2 – Évolution du temps de vie  $\bar{\phi}_k$  en fonction du vecteur d'onde  $k$ , à différentes températures  $t$  avec une attention particulière proche de  $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum.

résistivité  $\rho \sim 0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  à  $T = 77\text{K}$  [14]. En intégrant les résultats des temps de vie dans l'équation (3.54), une dérivée numérique précise en  $k_F(t)$  permet d'obtenir le coefficient Seebeck.

Selon (3.54), le coefficient Seebeck  $Q$  apparaît comme une somme de deux contributions, soit  $Q_0$  associée à la bande liaison forte et  $Q_c$ , la contribution qui provient du temps de relaxation. Ainsi, la figure (4.3) présente l'évolution du coefficient Seebeck  $Q$  et  $Q_0$  en fonction de la température à différentes températures champ moyen  $T_c^0$  de 150, 200 et 300 K pour les fluctuations d'onde de densité de charge. Observant simplement les quantités  $Q_0$  et  $Q$  à  $T_c^0 = 150\text{K}$ , nous constatons une petite différence (augmentation) entre ces deux grandeurs, qui provient de la contribution des fluctuations au temps de vie des quasi-particules. Nous remarquons donc une dépendance sous-linéaire du coefficient Seebeck à haute température. Ce comportement est rompu avec la diminution de la température et  $Q$  tend vers un comportement linéaire, mais qui est suivi d'une remontée prononcée due à la présence des fluctuations structurales qui deviennent plus importantes à basse température.

En s'intéressant maintenant au coefficient Seebeck correspondant aux températures champ moyen  $T_c^0 = 200$  et  $300\text{K}$ , nous voyons que plus l'échelle de température caractéristique des fluctuations  $T_c^0$  augmente, plus la déviation à la linéarité

augmente suite à une asymétrie électron-trou qui augmente et avec elle la pente  $\frac{\partial \ln \bar{\phi}_k}{\partial \epsilon}|_{\epsilon_F} = \frac{1}{\hbar v_k} \frac{\partial \ln \bar{\phi}_k}{\partial k}|_{k_F}$ . Le comportement de  $Q$  devient essentiellement constant en température pour ensuite tendre vers un comportement quasi-linéaire à  $t < 1$ , lequel cependant semble s'extrapoler vers  $Q = 0$  pour  $t \neq 0$ . Ce comportement est suivi d'une remontée brusque à basse température qui s'explique par le fait que la longueur de corrélation devient très grande dans cette zone et conduit à un comportement quasi-critique avec un temps de vie qui devient très faible.

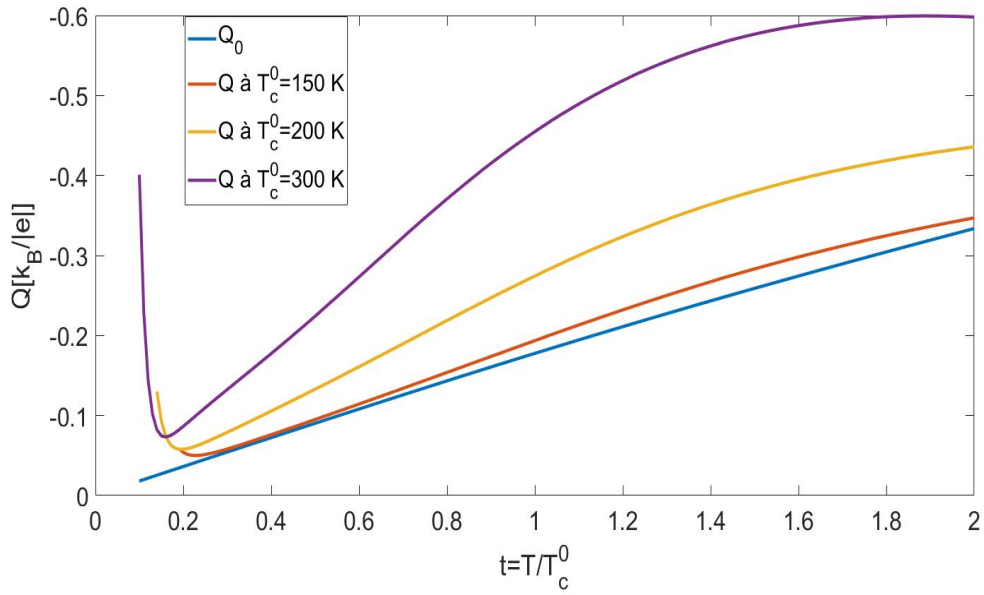


FIGURE 4.3 – Comparaison entre le coefficient Seebeck associée à la contribution de bande ( $Q_0$ ) et le coefficient Seebeck total ( $Q$ ), à différentes températures champ moyen  $T_c^0$  à 150 K, 200K et 300K.

## 4.2 Résultats de simulations du coefficient Seebeck à 2D et à 3D

Après avoir présenté les résultats du temps de vie  $\bar{\phi}_k$  et du coefficient de Seebeck pour le cas à une dimension, on se propose maintenant de considérer l'influence du couplage interchaîne  $V_\perp$  qui décrit l'interaction coulombienne entre les ondes de densité de charge entre chaînes voisines. Pour le cas 2D, nous avons moyenné les

fluctuations à tous les vecteurs d'onde transverses, comme nous le montre l'équation (3.27), laquelle permet d'obtenir le temps de vie  $\bar{\phi}_k^{2D}$  de chaque chaîne et finalement le coefficient Seebeck le long des chaînes. Ainsi, la figure (4.4) présente l'évolution du temps de vie en fonction du vecteur  $k$ , à température  $t$  fixée. En raison de la divergence de la susceptibilité à 2D, environ à  $t_c = \frac{T_c^{2D}}{T_c^0} \simeq 0.4$  (figure 2.8), nous avons choisi des températures  $t = 0.4, 1$  et  $1.7$  pour chaque temps de vie. Nous avons d'abord comparé les résultats en variant  $N_\perp = 10, 20$  et  $50$  pour vérifier que les résultats convergent dès  $N_\perp = 10$ . Également à côté, nous avons présenté les différentes valeurs de  $k_F(t)$  et nous avons identifié le niveau de Fermi pour chaque courbe. Comme à 1D,  $\bar{\phi}_k^{2D}$  présentent aussi un minimum qui s'explique par le fait que plus on s'approche du niveau de Fermi, plus les diffusions, ici de  $k \simeq k_F$  à  $k_F - 2k_F$ , deviennent importantes, ce qui réduit ainsi le temps vie.

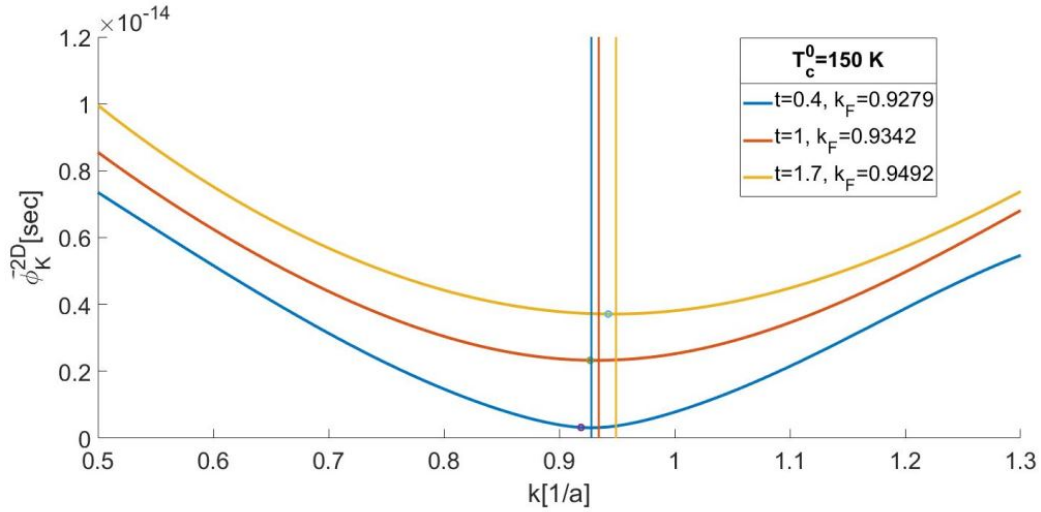


FIGURE 4.4 – Variation du temps de vie  $\bar{\phi}_k^{2D}$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  à différentes températures  $t$ , avec une attention particulière proche de  $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum.

Pour le cas 3D, l'équation (3.28) nous permet d'effectuer la moyenne des fluctuations à tous les vecteurs d'onde dans deux directions transversales et d'obtenir le temps de vie  $\bar{\phi}_k^{3D}$ . Nous avons supposé que le couplage interchaîne est identique dans les deux directions transversales. Comme à 2D, en raison de la divergence de la susceptibilité à 3D, à  $t \simeq 0.55$  (figure 2.8), nous avons choisi des températures  $t = 0.55, 1$  et  $1.7$

(voir la légende). Également à côté, nous avons présenté les différentes valeurs de  $k_F$  identifiant le niveau de Fermi. Ainsi, les résultats convergent dès  $N_{\perp}^2 = 10 \times 10$ . À la figure (4.5), nous présentons l'évolution de  $\bar{\phi}_k^{3D}$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  et pour chaque température choisie. Ces résultats confirment encore le minimum observé proche du niveau de Fermi.

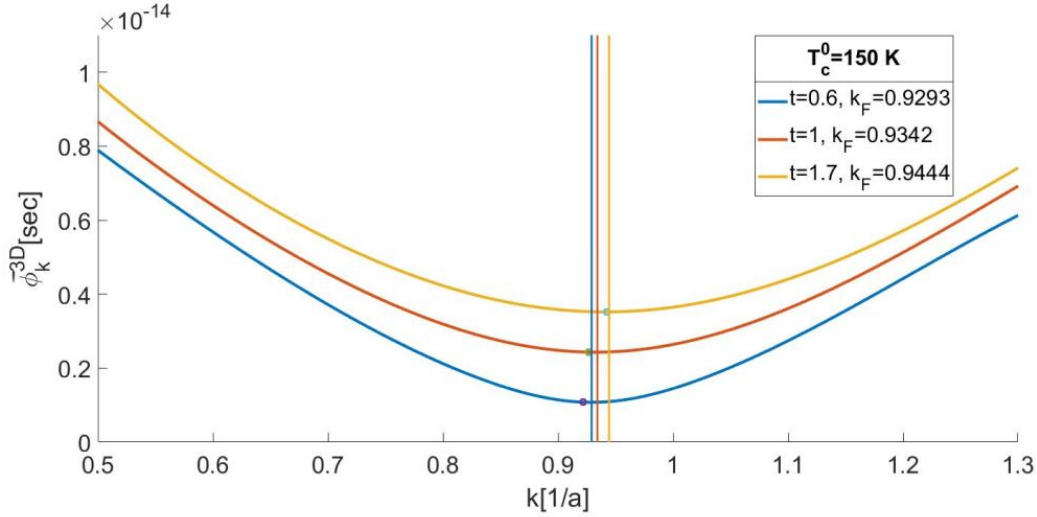


FIGURE 4.5 – Variation du temps de vie  $\bar{\phi}_k^{3D}$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  à différentes températures  $t$ , avec une attention particulière proche de  $k_F(t)$ . Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures et les points indiquent le minimum.

À la figure (4.6), nous présentons les temps de vie  $\bar{\phi}_k$ ,  $\bar{\phi}_k^{2D}$  et  $\bar{\phi}_k^{3D}$ , pour voir l'influence du couplage interchaîne. Nous constatons que pour une même température, par exemple  $t = 1$  et  $1.7$ , le temps de diffusion  $\bar{\phi}_k^{3D}$  est au-dessus de  $\bar{\phi}_k^{2D}$ , qui à son tour est au-dessus de  $\bar{\phi}_k$ . Ainsi, nous comprenons que l'effet du couplage interchaîne diminue à haute température et gèle une part des fluctuations structurales.

La figure (4.7) présente la variation du coefficient Seebeck à 2D ( $Q_{2D}$ ) en fonction de la température. Dans cette figure, nous avons reproduit le coefficient Seebeck à 1D ( $Q_{1D}$ ) et celui d'électrons libres ( $Q_0$ ) pour comparaison. Nous constatons que  $Q_{1D}$  et  $Q_{2D}$  sont décalés par rapport à  $Q_0$ , mais se superposent de plus en plus lorsque la température augmente. Ceci s'explique par le fait que plus la température augmente, plus la longueur de corrélation devient faible, rendant ainsi la contribution du couplage interchaîne négligeable à 2D. Comme à 1D, nous observons une remontée

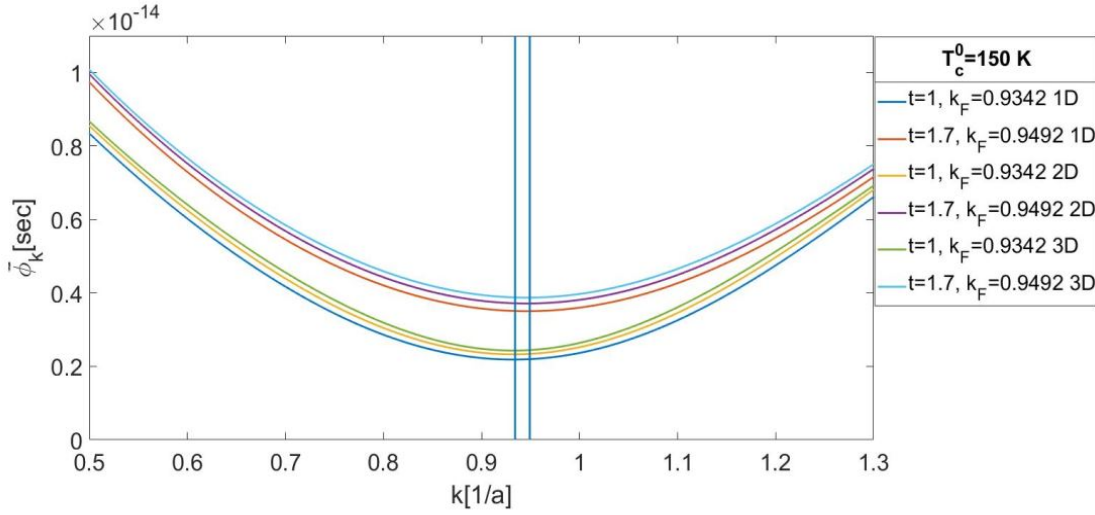


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les temps de vie  $\bar{\phi}_k$ ,  $\bar{\phi}_k^{2D}$  et  $\bar{\phi}_k^{3D}$  à différentes températures. Les lignes verticales indiquent l'emplacement du niveau de Fermi à ces températures.

de  $Q_{2D}$  à l'approche de la transition de phase. Cette courbure s'explique par une grande longueur de corrélation à l'approche de  $T_c^{2D}$  qui affecte de manière singulière la variation en énergie du temps de vie au voisinage du niveau de Fermi.

Le coefficient Seebeck à 3D ( $Q_{3D}$ ) est présenté à la figure (4.8). Dans cette figure, nous avons reproduit également  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_0$  pour voir le changement apporté si nous tenons compte des couplages dans une et deux directions transverses. Nous constatons comme précédemment que  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_{3D}$  sont décalés par rapport à  $Q_0$ , mais sont confondus de plus en plus lorsque la température augmente. Ici, nous voyons que le résultat de  $Q_{3D}$  confirme la faible contribution du couplage interchaîne à haute température. Nous observons ainsi un résultat similaire à 2D, c'est-à-dire une remontée de  $Q_{3D}$  à l'approche de  $T_c^{3D}$  due à une grande longueur de corrélation.

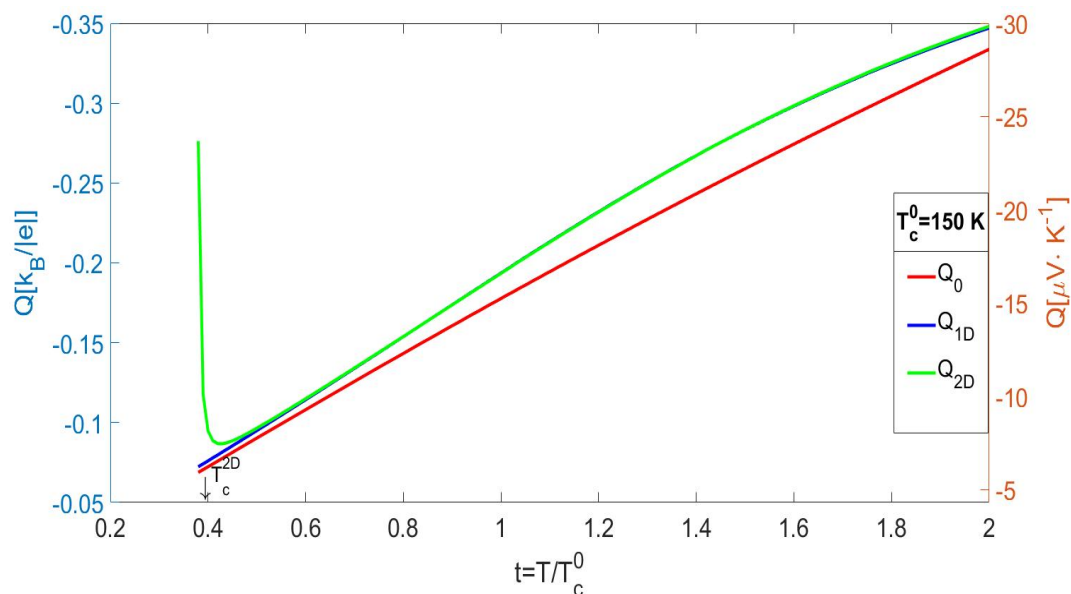


FIGURE 4.7 – Évolution des coefficients Seebeck  $Q_0$ ,  $Q_{1D}$  et  $Q_{2D}$  en fonction de la température.

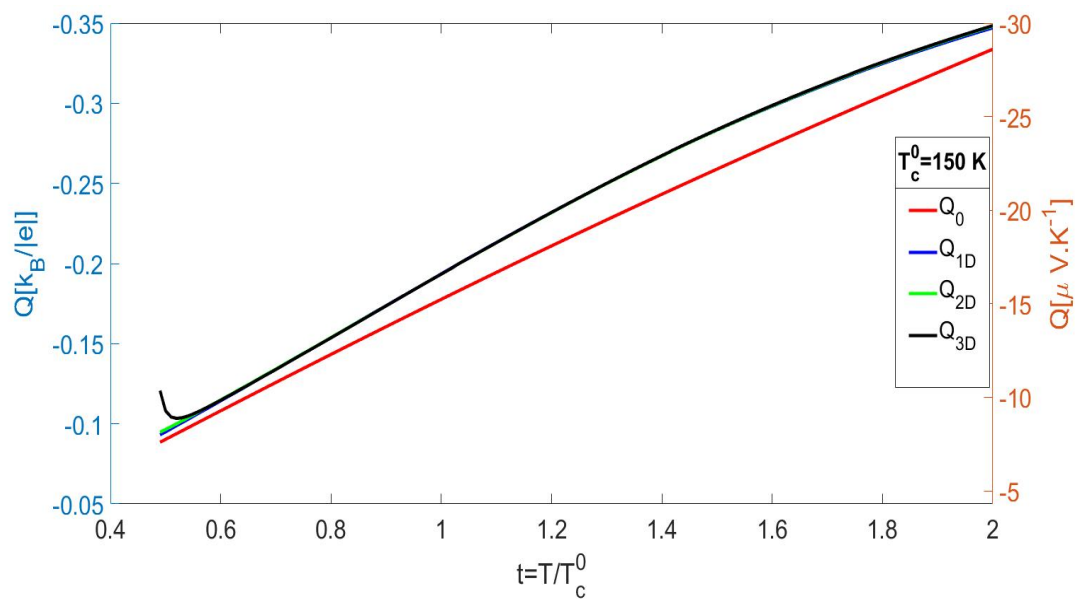


FIGURE 4.8 – Variation des coefficients Seebeck  $Q_0$ ,  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_{3D}$  en fonction de la température.



### 4.3 Comparaison entre théorie et expérience

Dans cette section, nous ferons une étude comparative entre nos résultats obtenus pour le coefficient Seebeck calculé et celui des expériences faites sur le  $TTF - TCNQ$ . Pour cela, nous commencerons d'abord par montrer les ressemblances et les dissemblances entre le coefficient Seebeck mesuré à pression ambiante pour le  $TTF - TCNQ$  et ceux que nous avons calculés avec l'approche de Boltzmann. Nous terminerons en montrant quelle est l'influence de la pression sur la variation de la largeur de bande électronique et sur le coefficient Seebeck. Dans ce cas, nous présenterons une mesure expérimentale du coefficient Seebeck à différentes pressions et donc avec différentes largeurs de bande afin de situer nos résultats.

La figure (4.9) présente les résultats de mesures du coefficient de Seebeck obtenus par Chaikin *et al.* sur  $TTF - TCNQ$  à pression ambiante [8], tandis que celle (4.10) présente le coefficient Seebeck que nous avons calculé. Observant les deux figures, nous constatons tout d'abord que l'ordre de grandeur ( $\sim 30\mu V/K$ ) du pouvoir thermoelectrique calculé à température ambiante correspond bien à celui mesuré. Quant à la dépendance en température, une certaine déviation des résultats calculés à la linéarité est observée à haute température. Nous constatons également de part et d'autre un changement de régime dû à l'apparition des fluctuations que nous avons fixée à  $T_c^0 \simeq 150K$  en accord avec les résultats de R-X de J.P.Pouget *et al.* [17]. Cependant, une différence notable est observée, soit celui d'un changement de signe dans le cas mesuré à l'approche de  $T_c$ . Dans le cas calculé, on observe plutôt une remontée du coefficient Seebeck. Cette différence peut être expliquée par le fait que nous n'avons pas tenu compte, dans la partie associée aux électrons de bande, de la correction provenant de l'influence des fluctuations sur la densité d'états et de la vitesse des quasi-particules au niveau de Fermi. Il est possible également que la variation du temps de vie des quasi-particules en fonction de l'énergie soit affectée de manière singulière à l'approche du régime critique et modifie le signe de  $\frac{\partial \ln \bar{\phi}_k}{\partial \epsilon}|_{\epsilon_F} = \frac{1}{\hbar v_k} \frac{\partial \ln \bar{\phi}_k}{\partial k}|_{k_F}$ . Notons finalement que selon l'équation(3.57) l'ouverture d'un gap à  $T_c$  sur la chaîne de  $TCNQ$  devrait renforcer la contribution positive de la chaîne de  $TTF$  que l'on a négligée.

Nous présentons à la figure(4.11), la variation du coefficient Seebeck calculé en 3D, en fonction de la température avec différentes largeurs de bande  $w = 4t_0$ .

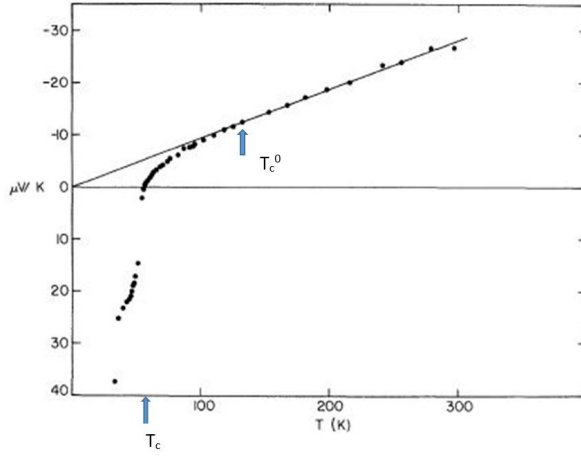


FIGURE 4.9 – Variation du coefficient Seebeck mesuré en fonction de la température pour le  $TTF - TCNQ$  à  $P = 1\text{ bar}$  [8].  $T_c^0 = 150\text{ K}$  est la température de l'apparition des fluctuations en R-X et  $T_c = 54\text{ K}$  est la température de transition.

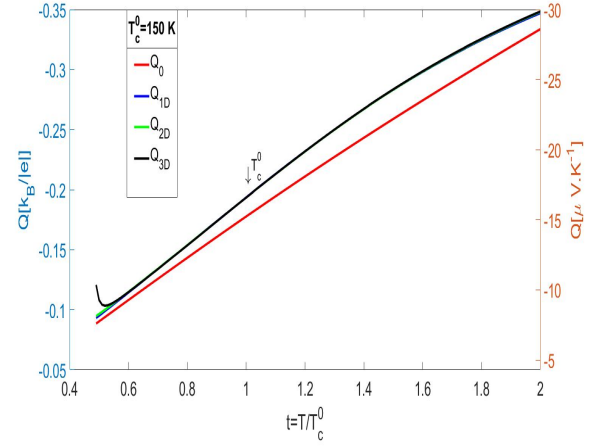


FIGURE 4.10 – Variation des coefficients Seebeck  $Q_0$ ,  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_{3D}$  en fonction de la température.

Les différentes valeurs de  $t_0$  correspondent en fait à différentes pressions. Pour le  $TTF - TCNQ$  par exemple, des mesures de compressibilité et de constantes de réseau permettent d'estimer la variation  $\frac{\partial \ln w}{\partial P} \simeq 2 - 3\%/ \text{kbar}$  pour la largeur de bande en fonction de la pression. Ainsi, la variation de  $t_0$  utilisée à la figure (4.11) correspond environ à une plage de pression allant de 1 bar à 20 kbar [9]. Il faut noter que dans notre cas, nous avons considéré en première approximation la même température champ moyen  $T_c^0 = 150\text{ K}$  pour chaque largeur de bande  $t_0$  parce qu'expérimentalement  $T_c$  varie peu avec la pression [9, 26], ce qui suggère que  $T_c^0$  ne devrait pas trop varier.

La figure (4.12) présente les mesures par Weyl *et al.* du coefficient Seebeck en fonction de la température, à diverses pressions (12.5 kbar, 8 kbar, 4.6 kbar, 2.5 kbar et 1 kbar) [9]. Considérons la figure(4.12), dans la plage de températures supérieures à 60 K, le comportement est assez similaire à toutes les pressions indiquées. À haute température (de 100 à 300 K), les coefficients Seebeck ont tous une dépendance sous-linéaire avec un comportement qui devient essentiellement constant en température à 12.5 kbar. On note déjà à 1 Kbar, le comportement sous-linéaire diffère de la variation linéaire de Chaikin *et al.*, à  $P = 1\text{ bar}$ . Les résultats sous pression

sont donc compatibles avec les résultats calculés. On note que selon (3.55), plus la largeur de bande augmente plus le poids de la contribution de bande  $Q_0(\propto \frac{1}{w})$  dans  $Q$  diminue, renforçant ainsi l'influence de celle liée à la variation du temps de vie des quasi-particules en fonction de l'énergie. Ce qui suggère que c'est cette contribution qui domine pour un coefficient Seebeck, constant en température. À basse température, nous observons sensiblement le même changement de régime dans les deux figures. Cependant, les calculs ne reproduisent pas le changement de signe qui précède la remontée. Ainsi, nous présumons que l'absence du changement de signe à la figure (4.11) est peut-être due au fait que nous n'avons pas pris en compte les corrections provenant de l'influence des fluctuations sur la densité d'états et la vitesse des quasi-particules au niveau de Fermi (voir 3.54). Aussi l'influence sur le temps de vie du remplissage de bande sur la position de  $k_F(t)$  peut jouer un rôle.

Mentionnons en dernier lieu, qu'il n'existe que très peu de tentatives de calcul

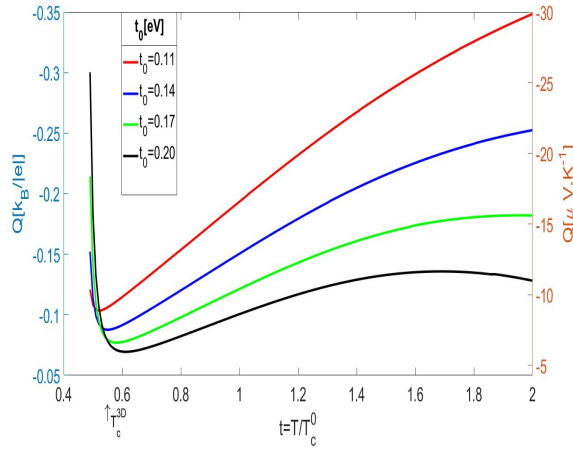


FIGURE 4.11 – Variation du coefficients Seebeck 3D calculé en fonction de la température avec différentes largeurs de bande  $w = 4t_0$ .

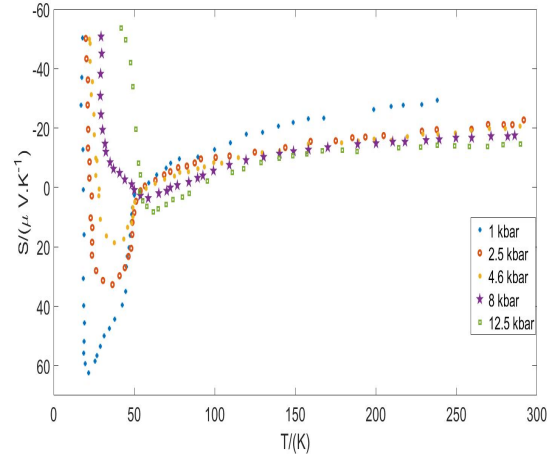


FIGURE 4.12 – Variation des coefficients Seebeck mesurés en fonction de la température avec différentes pressions [9].

de l'influence du temps de collision sur le coefficient Seebeck dans les systèmes fortement corrélés. Dans le cadre du modèle de Hubbard à 2D pour les cuprates, des calculs ont montré que l'influence du temps de vie jouait un rôle important dans la dépendance en température de  $Q$  [44, 45]. Dans le contexte des supraconducteurs organiques, l'influence des fluctuations antiferromagnétiques, proches du point critique reliant l'antiferromagnétisme et la supraconductivité sous pression, a montré

que la dynamique du temps de collision était responsable d'un changement de signe du coefficient Seebeck, et ce, en accord avec les expériences [46].

## 4.4 Résumé

En somme, ce chapitre a traité essentiellement nos résultats calculés par l'approche de Boltzmann pour le coefficient Seebeck et la comparaison avec ceux des expériences. Nous avons présenté les résultats des temps de vie  $\bar{\phi}_k$ ,  $\bar{\phi}_k^{2D}$  et  $\bar{\phi}_k^{3D}$  près du niveau de Fermi où la diffusion des électrons par des fluctuations d'onde de densité de charge de vecteurs d'onde près de  $2k_F$  sont importantes. Nous avons présenté les coefficients Seebeck  $Q_{1D}$ ,  $Q_{2D}$  et  $Q_{3D}$ . Ainsi, les résultats montrent entre autres une variation sous-linéaire à haute température et que ce comportement est rompu avec la diminution de la température vers un comportement quasi-linéaire suivi d'une remontée prononcée due à la présence des fluctuations structurales qui deviennent importantes à basse température. La comparaison entre ces résultats et ceux des expériences pour le  $TTF - TCNQ$  nous a permis de constater les points de concordance entre les prédictions et l'observation, ainsi que les limitations de la théorie.

# Conclusion

Ce projet d'étude a porté sur l'influence des fluctuations structurales sur le coefficient Seebeck, pour un cas typique de système de Peierls quasi-unidimensionnel. Ainsi, les travaux présentés dans ce mémoire ont utilisé essentiellement la théorie de Landau-Ginzburg pour la description des fluctuations d'onde de densité de charge des hautes températures jusqu'au voisinage de la transition, lesquelles entrent dans une solution numérique de l'équation de Boltzmann permettant de calculer le coefficient Seebeck. Nous avons appliqué le calcul au conducteur organique quasi-unidimensionnel *TTF – TCNQ*, lequel présente une transition de Peierls sur la chaîne de *TCNQ* à 54 K et les fluctuations structurales unidimensionnelles à partir de 150 K.

Le premier chapitre a été consacré à une introduction à l'instabilité de Peierls. Il nous a permis de faire une synthèse des travaux expérimentaux sur le complexe *TTF – TCNQ* comme les mesures de conductivité, de l'intensité de diffusion R-X des modes  $4k_F$  (TTF) et  $2k_F$  (TCNQ), des susceptibilités magnétiques et du coefficient Seebeck, faites sur le conducteur organique. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence l'existence des deux phases du matériau, la phase isolante à basse température et celle métallique à haute température pour chaque chaîne du composé, ainsi que la mise en évidence de l'intervalle en température où des fluctuations d'onde de densité de charge apparaissent dans la région métallique. Ces fluctuations ont un impact sur la dépendance en température de quantités mesurables comme le coefficient Seebeck.

Le second chapitre a porté sur la description statistique de la fonctionnelle Landau-Ginzburg de l'instabilité de Peierls, laquelle nous a permis de déterminer l'influence

des fluctuations d'onde de densité de charge unidimensionnelles sur la longueur de corrélation du paramètre d'ordre, ainsi que sur la susceptibilité de ce dernier.

Le troisième chapitre a reposé sur le calcul du coefficient de Seebeck en utilisant une théorie de Boltzmann linéarisée. Nous avons d'abord présenté l'équation de Boltzmann en présence d'interaction des électrons avec des fluctuations de basse énergie associées au paramètre d'ordre. Nous avons linéarisé le terme de collision, ce qui nous a permis d'établir l'expression du temps de vie des quasi-particules et du coefficient Seebeck.

Les résultats de nos simulations et la comparaison avec ceux des expériences ont été présentés au quatrième chapitre. Ainsi, nous avons présenté les résultats des temps de vie à une, deux et trois dimensions près du niveau de Fermi pour les diffusions des électrons par des fluctuations d'onde de densité de charge de vecteur d'onde près de  $2k_F$ . Les coefficients Seebeck à une, deux et trois dimensions ont été aussi présentés et montrent entre autres une variation sous-linéaire à haute température. Ce comportement sous-linéaire est rompu avec la diminution de la température vers un comportement quasi-linéaire suivie d'une remontée prononcée due à la présence des fluctuations structurales qui deviennent importantes à basse température. Nous avons aussi constaté un comportement constant en température à haute pression.

Dans une grande mesure, ces résultats ont montré une certaine similitude avec ceux des expériences. En effet, nous avons constaté une certaine compatibilité quant à la sous-linéarité observée à haute température à basse pression et le comportement presque constant en température pour des pressions plus élevées. Nous avons constaté également de part et d'autre un changement de régime dû à l'apparition des fluctuations qui deviennent importantes à basse température. Cependant, une différence notable par rapport à l'observation est celui d'un changement de signe dans le cas mesuré à l'approche de  $T_c$ . Dans le cas calculé, on obtient seulement une remontée du coefficient Seebeck. Cependant, l'absence du changement de signe dans le cas calculé est peut-être due au fait que nous n'avons pas pris en compte les corrections provenant de l'influence des fluctuations sur la densité d'états et la vitesse des quasi-particules au niveau de Fermi.

On mentionne que l'accord théorie et expérience est cependant suffisant pour conclure que l'influence du temps de relaxation (dynamique) est un mécanisme important pour rendre compte de la dépendance en température du coefficient Seebeck.

Par ailleurs, ce travail pourra être amélioré en tenant compte, selon l'équation (3.54) des corrections provenant de l'influence des fluctuations d'onde de densité de charge sur la densité d'états et la vitesse des quasi-particules au niveau de Fermi, mais aussi de l'influence de la modification du transfert de charge en température et en pression sur le temps de vie. On pourra également améliorer ce travail à l'avenir avec d'autres travaux théoriques qui nous permettront de calculer le coefficient Seebeck à très basses températures, c'est-à-dire sous  $T_c$  dans la phase ordonnée. Où la contribution de la chaîne de  $TTF$  pourrait devenir importante

## Annexe A

# Évaluation de la susceptibilité du gaz d'électrons libres

Dans cette section, nous montrons comment nous sommes parvenus à évaluer l'expression de la susceptibilité d'électrons libres  $\chi_e^0(Q + 2k_F, T, \omega)$ . Ainsi, en ajoutant la fréquence externe bosonique  $i\hbar\omega_m$  dans l'équation (2.31) pour  $\chi_e^0$ , nous obtenons :

$$\chi_e^0(Q + 2k_F, T, m) = \frac{2k_B T}{L} \sum_{k, \omega_n} \frac{1}{[i\hbar\omega_n + i\hbar\omega_m - \epsilon_+(k + Q + 2k_F)][i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)]}. \quad (\text{A.1})$$

Dans le cas où  $Q = 0$  et  $\omega_m = 0$ , nous avons la susceptibilité d'électrons libres  $\chi_e^0(2k_F, T)$  qui est donnée par

$$\chi_e^0(2k_F, T) = \frac{2k_B T}{L} \sum_{k, \omega_n} \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_+(k + 2k_F)} \times \frac{1}{i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)}. \quad (\text{A.2})$$

Posons

$$n(z) = \frac{1}{e^{\beta z} + 1}, \quad (\text{A.3})$$

les pôles de  $n(z)$  sont donnés par

$$z_p = i(2p + 1)k_B T \pi \quad (\text{A.4})$$

et le résidu en ces points est

$$\text{Res}[n(z)] = -\frac{1}{\beta}, \quad (\text{A.5})$$



où  $p \in \mathbb{Z}$ . Ainsi, pour la fonction auxiliaire, on posera :

$$\hat{n}(z) = -\frac{\beta}{2\pi i} n(z). \quad (\text{A.6})$$

Après la transformation de la somme sur  $\omega_n$  en une intégration, nous obtenons

$$\chi_e^0(2k_F, T) = \frac{2k_B T}{L} \sum_k \oint_C \frac{\hat{n}(z)}{[z_n - \epsilon_+(k + 2k_F)][z_n - \epsilon_-(k)]}, \quad (\text{A.7})$$

où  $C$  est le contour qui entoure les pôles. Ainsi, à l'aide du théorème des résidus, la sommation sur les fréquences peut être effectuée et nous arrivons à

$$\chi_e^0(2k_F, T) = \frac{2k_B T}{L} \sum_k \left\{ -2\pi i \left[ \frac{\hat{n}[\epsilon_+(k + 2k_F)]}{[\epsilon_+(k + 2k_F) - \epsilon_-(k)]} + \frac{\hat{n}[\epsilon_-(k)]}{[\epsilon_-(k) - \epsilon_+(k + 2k_F)]} \right] \right\}. \quad (\text{A.8})$$

De

$$\epsilon_+(k + 2k_F) = -\epsilon_-(k) \quad (\text{A.9})$$

et

$$\sum_k = \frac{L}{2\pi\hbar v_F} \int_{-\epsilon_F}^{\epsilon_F} d\epsilon_+, \quad (\text{A.10})$$

nous obtenons

$$\begin{aligned} \chi_e^0(2k_F, T) &= -\frac{2}{L} \sum_k \frac{\tanh \frac{\beta\epsilon_+}{2}}{\epsilon_+} \\ &= N(\epsilon_F) \int_{-\epsilon_F}^{\epsilon_F} \frac{\tanh \frac{\beta\epsilon_+}{2}}{\epsilon_+} d\epsilon_+, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

où

$$N(\epsilon_F) = \frac{1}{\pi\hbar v_F} \quad (\text{A.12})$$

est la densité d'états au niveau de Fermi.

Ainsi, une intégration par partie de (A.11) nous conduit à

$$\chi_e^0(2k_F, T) = -N(\epsilon_F) \ln(1.13 \frac{\epsilon_F}{k_B T}). \quad (\text{A.13})$$

Pour obtenir  $\Gamma_0$  et étendre l'expression statique  $\chi_e^0(Q + 2k_F, T)$  au cas dynamique  $\chi_e^0(Q + 2k_F, T, \omega)$ , on remplace la somme sur  $k$  en une intégration sur l'énergie, nous

obtenons

$$\chi_e^0(Q + 2k_F, T, m) = -\frac{k_B T}{\pi \hbar v_F} \sum_{\omega_n} \int_{-\epsilon_F}^{\epsilon_F} \frac{d\epsilon_-}{[i\hbar\omega_n + i\hbar\omega_m - \epsilon_+(k + Q + 2k_F)][i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)]}, \quad (\text{A.14})$$

ou encore pour la susceptibilité d'électrons libres normalisée

$$\tilde{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m) = -2k_B T \sum_{\omega_n} \int_{-\epsilon_F}^{\epsilon_F} \frac{d\epsilon_-}{[i\hbar\omega_n + i\hbar\omega_m - \epsilon_+(k + Q + 2k_F)][i\hbar\omega_n - \epsilon_-(k)]}. \quad (\text{A.15})$$

Maintenant, notre objectif c'est de faire apparaître la fréquence dans la fonction de corrélation. Pour cela, nous simplifions les notations en posant

$$\epsilon_+(k + 2k_F + Q) = \epsilon_+ \quad (\text{A.16})$$

$$\epsilon_-(k) = \epsilon_-. \quad (\text{A.17})$$

Pour plus de commodité, nous posons

$$z = \frac{\epsilon_-}{\pi k_B T}, \quad (\text{A.18})$$

alors l'équation (A.15) se réécrit en

$$\tilde{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m) = -\sum_{\omega_n} \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\epsilon_F}{k_B T \pi}}^{\frac{\epsilon_F}{k_B T \pi}} f(z) dz, \quad (\text{A.19})$$

où

$$f(z) = \frac{1}{[z + i(2n + 1 + \frac{\hbar\omega_m}{k_B T \pi}) - \frac{\hbar v_F Q}{\pi k_B T}][z - i(2n + 1)]}. \quad (\text{A.20})$$

Lorsque  $k_B T \ll \epsilon_F$ , nous pouvons étendre les bornes d'intégration de (A.19) en  $\pm\infty$ . Dès lors, à l'aide du théorème des résidus, l'intégrale sur l'énergie peut être effectuée et nous arrivons à

$$\tilde{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m) = -\frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n + \frac{1}{2} + \frac{|m|}{2} - \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi k_B T}} + \frac{1}{n + \frac{1}{2} + \frac{|m|}{2} + \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi k_B T}} \right\}. \quad (\text{A.21})$$

La représentation en série pour la fonction digamma s'écrit :

$$\psi(x) = -\gamma + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+x} \right), \quad (\text{A.22})$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler.

En utilisant cette dernière relation et en posant

$$x_1 = \frac{1}{2} + \frac{|m|}{2} - \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi k_B T} \quad (\text{A.23})$$

$$x_2 = \frac{1}{2} + \frac{|m|}{2} + \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi k_B T}, \quad (\text{A.24})$$

nous arrivons à

$$\begin{aligned} \bar{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m) = & - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n + \frac{1}{2}} + \psi\left(\frac{1}{2}\right) \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{|m|}{2} - \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi k_B T}\right) + \psi\left(\frac{1}{2} - \frac{|m|}{2} + \frac{\hbar v_F Q}{4i\pi T}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

où  $m$  est tel que

$$\omega_m = 2m\pi k_B T / \hbar. \quad (\text{A.26})$$

Le développement limité de  $\bar{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m)$  au premier ordre en  $|m|$  et au second ordre en  $Q$ , au voisinage des points  $m = 0$  et  $Q = 0$  est donnée par

$$\bar{\chi}_e^0(Q + 2k_F, T, m) = \bar{\chi}_e^0(2k_F, T) + \frac{1}{2\pi k_B T} \left( \frac{\partial \bar{\chi}_e^0}{\partial |m|} \right)_{0,0} |\omega_m| + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \bar{\chi}_e^0}{\partial Q^2} \right)_{0,0} Q^2. \quad (\text{A.27})$$

Ainsi, le deuxième terme de ce développement limité donne la première contribution en fréquence et permet de faire l'extension au cas dynamique. Après calcul, nous obtenons pour le coefficient d'amortissement :

$$\frac{1}{2\pi k_B T} \left( \frac{\partial \bar{\chi}_e^0}{\partial |m|} \right)_{0,0} = \Gamma_0 = \frac{\hbar \pi}{8k_B T}. \quad (\text{A.28})$$

Le développement en  $Q$  donne quant à lui

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \bar{\chi}_e^0}{\partial Q^2} \right)_{0,0} = \frac{1}{2} \frac{7\zeta(3)(\hbar v_F)^2}{16\pi^2 (k_B T_c^0)^2}. \quad (\text{A.29})$$

## Annexe B

# Solution par matrice de transfert dans la limite des basses températures

Dans cette annexe, nous discuterons de la solution à la méthode de la matrice de transfert à basse température. Dans cette situation, on peut calculer la longueur de corrélation à basse température. On se propose d'évaluer l'intégrale fonctionnelle de la fonction de partition  $\mathcal{Z}$  du système avec la fonctionnelle Landau-Ginzburg à  $T < T_c^0$  [47],

$$\mathcal{Z} = \int [d\psi^* d\psi] e^{-\mathcal{F}_{GL}[\psi^*, \psi]/k_B T}. \quad (\text{B.1})$$

Pour cela, il est plus commode de redimensionner le paramètre d'ordre  $\psi(x) \longrightarrow \psi(x)/\psi_0(x)$  et d'écrire la fonctionnelle comme suit :

$$\mathcal{F}_{GL}[\psi] = V_0 \int dx \left[ -2|\psi|^2 + \frac{2c(T)}{|a(T)|} \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 + |\psi|^4 \right], \quad (\text{B.2})$$

où  $V_0$  et  $\psi_0$  sont définis par les relations ci-dessous :

$$V_0 = \frac{a(T)^2}{4b(T)} \quad (\text{B.3})$$

$$\psi_0^2 = \frac{|a(T)|}{2b(T)}. \quad (\text{B.4})$$

Selon Scalapino *et al* [30], la méthode de matrice de transfert peut être utilisée pour réduire le problème à celui de la diagonalisation d'un hamiltonien de transfert  $\mathcal{H}_{tr}$  [32]. Pour un paramètre d'ordre complexe cela implique d'écrire une équation de

Schrödinger cylindrique avec le degré de liberté complexe  $\rho e^{i\varphi}$  où

$$\rho = \frac{|\psi|}{\psi_0}. \quad (\text{B.5})$$

Comme il s'agit d'un potentiel "central", les états  $\Psi_{n,l}$  sont ceux de la partie radiale et angulaire avec  $n$  et  $l$  les nombres quantiques associés à l'énergie et au moment cinétique selon  $z$  ( $l = 0, \pm 1, \dots$ ). Ainsi, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{tr}\Psi_{n,l} = \left\{ -\kappa \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - 2\rho^2 + \rho^4 \right\} \Psi_{n,l} = \lambda_{n,l} \Psi_{n,l}, \quad (\text{B.6})$$

où les fonctions propres sont de la forme

$$\Psi_{n,l} = \frac{u_{n,l}(\rho)}{\sqrt{2\pi\rho}} e^{il\varphi}, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.7})$$

et

$$\kappa = \frac{2(bk_B T)^2}{a^3 c}. \quad (\text{B.8})$$

En tenant compte de l'expression de  $\Psi_{n,l}$ , l'équation (B.6) peut être réécrite sous la forme radiale :

$$\left\{ -\kappa \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\kappa(l^2 - 1/4)}{\rho^2} - 2\rho^2 + \rho^4 \right\} u_{n,l} = \lambda_{n,l} u_{n,l} \quad (\text{B.9})$$

dont la résolution permet d'avoir les valeurs propres ( $\lambda_{n,l}$ ) et les fonctions propres ( $u_{n,l}$ ), lesquelles nous permettent de calculer la longueur de corrélation

$$\xi = \frac{k_B T}{V_0(\lambda_{0,1} - \lambda_{0,0})}, \quad (\text{B.10})$$

à l'aide des deux premiers niveaux en énergie,  $\lambda_{0,1}$  et  $\lambda_{0,0}$ . Dans la limite basse température, ce sont ceux du rotateur rigide à  $l = 1$  et  $l = 0$ . Dans cette limite,  $\xi \propto \frac{1}{T}$  et varie comme l'inverse de la température. La susceptibilité d'onde de densité de charge s'écrit

$$\chi(2k_F, T) = \frac{4}{|a|} f(\kappa), \quad (\text{B.11})$$

où  $f(\kappa)$  est définie par la relation ci-dessous :

$$f(\kappa) = \sum_n \frac{|\langle u_{n,1} | \rho | u_{0,0} \rangle|^2}{\lambda_{n,1} - \lambda_{0,0}}. \quad (\text{B.12})$$

## Annexe C

# Expression du coefficient Seebeck pour un matériau avec deux types de porteurs

Dans cette partie, nous donnons l'expression du coefficient Seebeck lorsque nous sommes en présence de deux porteurs de charges (électrons et trous). Soit  $j_n$  et  $j_p$  les densités de courant des électrons et trous. En présence d'un champ électrique et d'un gradient de température, nous avons en réponse linéaire :

$$\vec{j}_{n,p} = \overset{\leftrightarrow}{L}_{n,p}^{11} \cdot \vec{\mathcal{E}} + \overset{\leftrightarrow}{L}_{n,p}^{12} \cdot (-\vec{\nabla}_r T), \quad (\text{C.1})$$

où les coefficients de transport

$$\overset{\leftrightarrow}{L}_{n,p}^{11} = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{n,p} \quad (\text{C.2})$$

$$\overset{\leftrightarrow}{L}_{n,p}^{12} = \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{n,p} Q_{n,p}(T) \quad (\text{C.3})$$

sont reliés au tenseur de conductivité  $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$  et au coefficient Seebeck  $Q_{n,p}(T)$ . Ce dernier est obtenu à courant nul  $\vec{j}_n + \vec{j}_p = 0$ , ce qui nous permet d'écrire

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_n \cdot \vec{\mathcal{E}} + \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_n \cdot Q_n(T) \cdot (-\vec{\nabla}_r T) = (-\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_p) \cdot \vec{\mathcal{E}} + (-\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_p) \cdot Q_p(T) \cdot (-\vec{\nabla}_r T), \quad (\text{C.4})$$

ou encore

$$(\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_n + \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_p) \cdot \vec{\mathcal{E}} = (\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_n Q_n(T) + \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_p Q_p(T)) \cdot (-\vec{\nabla}_r T). \quad (\text{C.5})$$

Le coefficient Seebeck de l'ensemble est alors le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique et le gradient de température. Nous obtenons donc l'expression

ci-dessous :

$$Q(T) = \frac{\sigma_n Q_n(T) + \sigma_p Q_p(T)}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (\text{C.6})$$

qui est une somme pondérée par la conductivité des coefficients Seebeck d'électrons et de trous. Lorsque la conductivité d'un type de porteurs domine largement, comme par exemple  $\sigma_n \gg \sigma_p$  alors  $Q(T) \approx Q_n(T)$ , ce qui est le cas du *TTF – TCNQ*.

## Annexe D

# Calcul du potentiel chimique pour $TTF - TCNQ$

Dans cette annexe, nous allons obtenir le potentiel chimique  $\mu$ , pour les chaînes de  $TCNQ$  du composé de  $TTF - TCNQ$ . Nous considérons la densité électronique ( $\rho$ ), c'est-à-dire le nombre d'électrons transférés par molécule de  $TCNQ$ ,

$$\rho = \frac{2}{L} \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} = 0.59, \quad (D.1)$$

où le facteur 2 vient de la dépendance des spins et  $L$  est la longueur de la chaîne ;  $\epsilon_k$  est la relation de dispersion dont l'expression est donnée par l'équation (2.10) du chapitre 2.

Si

$$\beta\epsilon_k = \frac{2t_0}{k_B T} (-\cos(ka)) \quad (D.2)$$

et

$$\beta\mu = \frac{1}{k_B T} \mu, \quad (D.3)$$

alors en posant

$$\mu' = \frac{\mu}{2t_0} \quad (D.4)$$

et

$$\frac{1}{x} = \frac{2t_0}{k_B T'} \quad (D.5)$$

l'équation (D.1) devient :

$$\rho = \frac{2}{Na} \sum_k \frac{1}{e^{-\frac{1}{x}(\cos(ka) + \mu')} + 1} = 0.59, \quad (D.6)$$



où nous avons pris  $L = Na$ , avec  $N$  et  $a$  qui sont respectivement le nombre de site et la distance entre deux sites. Ainsi, en résolvant l'équation (D.6) dans Python, nous obtenons le potentiel chimique  $\mu'$  en fonction de la température. Son évolution en fonction de la température réduite  $t = \frac{T_c^0}{T}$  est représentée à la figure (D.1).

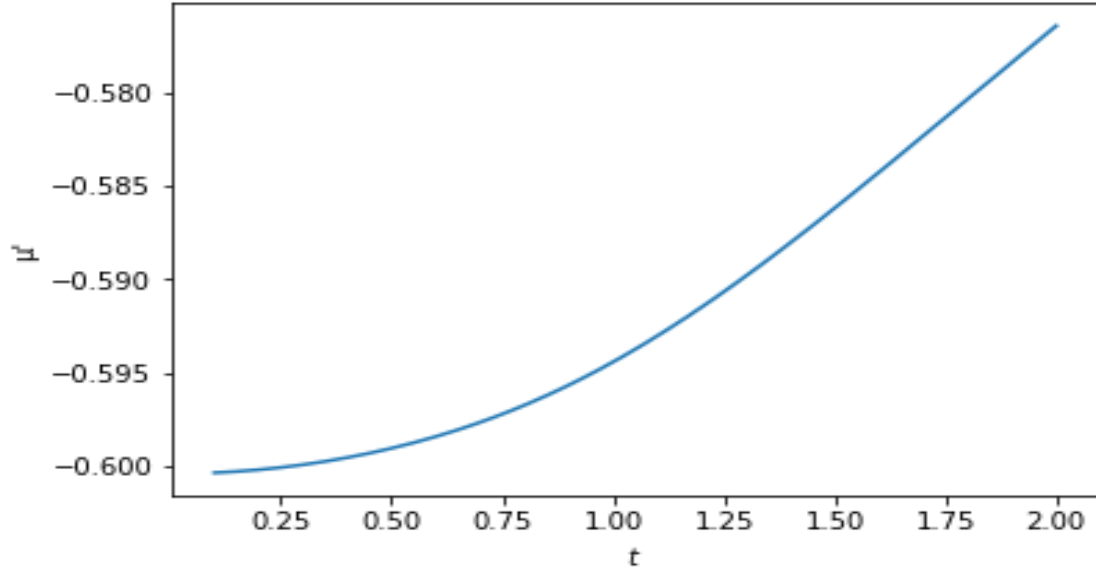


FIGURE D.1 – Variation du potentiel chimique ( $\mu'$ ) en fonction de la température réduite  $t = \frac{T}{T_c^0}$ . Ici  $T_c^0 = 150K$ .

La relation

$$\mu'(t) = -\cos[k_F(t)a], \quad (D.7)$$

permet d'obtenir les différentes valeurs du niveau de Fermi  $k_F(t)$  en fonction de la température réduite  $t = \frac{T_c^0}{T}$  (voir figure D.2). Nous constatons que dans la gamme de température qui nous intéresse, le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  augmente légèrement avec la température. Il faut également noter que ces valeurs de  $k_F$  ne sont pas loin de la valeur donnée dans Jérôme à température nulle, équivalent à  $t = 0$  [5] :

$$k_F = \frac{\pi}{2a}\rho = 0.9267 \quad (D.8)$$

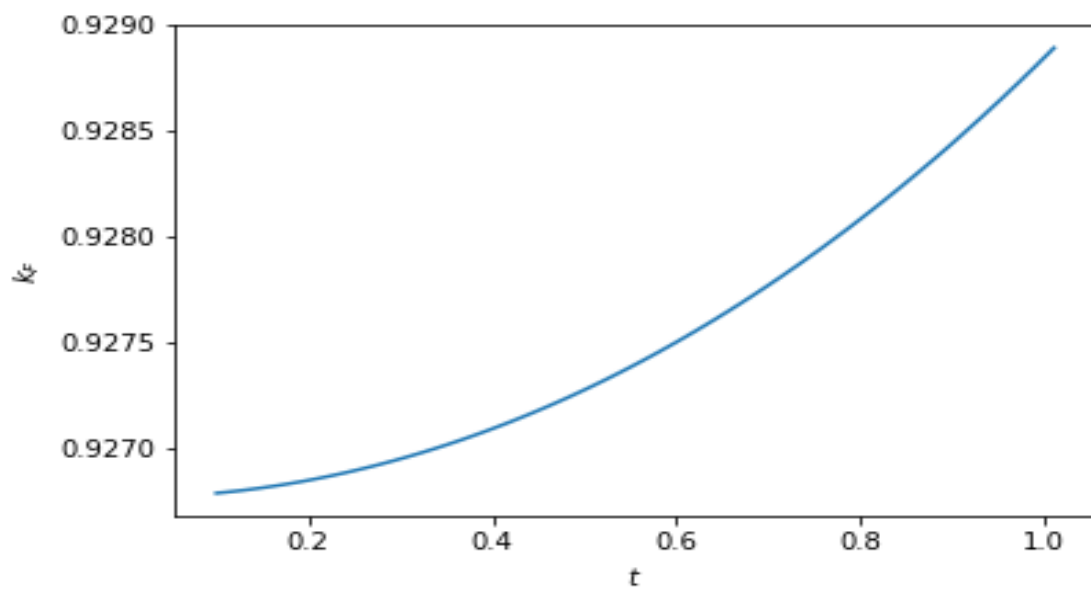


FIGURE D.2 – Variation du vecteur d’onde de Fermi ( $k_F$ ) en fonction de la température réduite  $t = \frac{T}{T_c}$ .

# Bibliographie

- [1] Jonas Roux-Briffaud MP1 A2. *La Thermoélectricité*. (2008). [cf. p. [viii](#), [1](#), [2](#)]
- [2] Robert E. Thorne. Charge-Density-Wave Conductors. *Physics* (1996). [cf. p. [viii](#), [5](#)]
- [3] Alain Moïse Dikandé. *Fluctuations quantiques et instabilités structurales dans les conducteurs à basse dimensionalité*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2004). [cf. p. [viii](#), [viii](#), [viii](#), [viii](#), [5](#), [6](#), [7](#), [8](#), [10](#), [11](#), [12](#), [13](#), [18](#), [20](#), [21](#), [23](#)]
- [4] P. Batail, K. Boubekur, M. Fourmigue et Jean-Christophe P. Gabriel. *Electrocrystallization, an Invaluable Tool for the Construction of Ordered, Electroactive Molecular Solids*. *Chem. Mater.* **10**, 3005–3015 (1998). [cf. p. [viii](#), [8](#)]
- [5] D. Jérôme et H. J. Schulz. *Organic conductors and superconductors*. *Adv. Phys.* **51**(1), 293–479 (2002). [cf. p. [viii](#), [viii](#), [9](#), [13](#), [30](#), [53](#), [78](#)]
- [6] H. Bakrim. *Étude des transitions de Peierls dans les systèmes unidimensionnels et quasi-unidimensionnels*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2010). [cf. p. [viii](#), [viii](#), [viii](#), [5](#), [6](#), [8](#), [9](#), [10](#), [11](#), [12](#), [20](#), [21](#)]
- [7] T. Amina. *Synthèse et caractérisation de nouveaux TTF précurseurs potentiels de matériaux à propriétés électriques et magnétiques*. Mémoire de Maîtrise, Université de Tébessa. [cf. p. [viii](#), [7](#), [10](#), [11](#)]
- [8] P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito et A. J. Heeger. *Thermoelectric Power of Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane*. *Phys. Rev. Lett.* **31**(0), 601–604 (1973). [cf. p. [viii](#), [ix](#), [2](#), [14](#), [62](#), [63](#)]
- [9] C. Weyl, D. Jérôme, P. M. Chaikin et K. Bechgaard. *Pressure dependence of the thermoelectric power of TTF-TCNQ*. *J. Physique* **43**, 1167–1172 (1982). [cf. p. [viii](#), [x](#), [15](#), [63](#), [64](#)]
- [10] H. Haug et A. P. Jauho. *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, tome 110. Springer Series in Solid-State Sciences, (2008). [cf. p. [ix](#), [40](#), [41](#), [42](#)]
- [11] S. Hébert. *La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques*. *Reflets phys.* (41), 18 – 22 (2014). [cf. p. [1](#)]

- [12] M. Alais. *Thermoélectricité*. Encyclopædia Universalis France, (2018). [cf. p. 1]
- [13] D. Boudemagh. *Synthèse et Étude de Matériaux Thermoélectriques du Système  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$* . Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2010). [cf. p. 1]
- [14] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Physique des solides*. Saunders College Publishing, (1976). [cf. p. 2, 19, 39, 52, 56]
- [15] M. Cutler et N.F. Mott. *Phys. Rev* **181**, 1336 (1969). [cf. p. 2]
- [16] S. Yasuzuka, Keizo Murata, Taro Arimoto et Reizo Kato. *Temperature-Pressure Phase Diagram in TTF-TCNQ : Strong Suppression of Charge-Density-Wave State under Extremely High Pressure*. *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 033701 (2007). [cf. p. 3]
- [17] J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer et H. Combs. *X Ray Observation of  $2k_F$  and  $4k_F$  Scatterings in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*. *Phys. Rev. Lett.* **37**(7) (1976). [cf. p. 3, 11, 62]
- [18] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University. Press, (1955). [cf. p. 5, 6, 11]
- [19] C. Jalabert. *Synthèse et Caractérisation de Conducteurs Organiques à base de TTF*. Mémoire de Maîtrise, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, (2006). [cf. p. 6]
- [20] T. Ishiguro, K. Yamaji et G. Saito. *Organic Superconductors*. Springer, (1990). [cf. p. 7]
- [21] S. Andronic et A. Casian. *Phonons near Peierls Structural Transition in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of TTF-TCNQ*. *Advances in Materials Physics and Chemistry* **6**, 98–104 (2016). [cf. p. 12]
- [22] J. P. Hague et C. MacCormick. *Quantum simulation of electron-phonon interactions in strongly deformable materials*. *arXiv :1109.1225v3 [cond-mat.str-el]* (2012). [cf. p. 18]
- [23] M. Weber, F. F. Assaad et M. Hohenadler. *Excitation spectra and correlation functions of quantum Su-Schrieffer-Heeger models*. *Phys. Rev. B* **91**(11), 245147 (2015). [cf. p. 18]
- [24] B. Dumoulin. *Étude théorique des fluctuations structurales dans les composés organiques à dimensionalité réduite*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (1997). [cf. p. 18]
- [25] E. B. Lopes, M. Matos, R. T. Henriques, M. Almeida et J. Dumas. *CDW nonlinear transport in the organic systems  $(Per)_2M(mnt)_2$* . *Synthetic Metals* **70**, 1267 – 1270 (1995). Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 24-29 juillet 1994 Séoul, Corée. [cf. p. 20]
- [26] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard. *Superconductivity in a synthetic organic conductor  $(TMTSF)_2PF_6$* . *J. Physique Lettres* **41**, L 95 -98 (1980). [cf. p. 22, 63]

- [27] A. Abrikosov, L. P. Gorkov et I. E. Dzyaloshinskii. *Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. Prentice Hall, Engelwood Cliffs, N. J., (1963). [cf. p. 23]
- [28] B. Dumoulin. *Application de la méthode intégrale-fonctionnelle à l'étude des transitions "Peierls" et "Spin-Peierls"*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, (1995). [cf. p. 27]
- [29] W. Dieterich. *Ginzburg-Landau theory of phase transition in pseudo-one-dimensional systems*. *Adv. Phys.*, **25**, 615 (1976). [cf. p. 27, 30, 32]
- [30] D. J. Scalapino, Y. Imry et P. Pincus. *Generalized Ginzburg-Landau theory of pseudo-one-dimensional systems*. *Phys. Rev. B* **11**(0), 2042–2048 (1975). [cf. p. 27, 30, 37, 73]
- [31] C. Cohen Tannoudji. *Mécanique quantique II*. (1973). [cf. p. 29, 40]
- [32] D. J. Scalapino, M. Sears et R. A. Ferrell. *Statistical Mechanics of One-Dimensional Ginzburg-Landau Fields*. *Phys. Rev. B* **6**(9) (1972). [cf. p. 30, 73]
- [33] Y. Horiuchi, W. Tamura, T. Fujii et I. Terasaki. *In-plane thermoelectric properties of heavily underdoped high-temperature superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . *Superconductor Science and Technology* **23**, 065018 (2010). [cf. p. 39]
- [34] M. Shahbazi. *Application du groupe de renormalisation dans l'étude des propriétés de transport métalliques et de l'état supraconducteur sous champ magnétique dans les conducteurs organiques*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2017). [cf. p. 39, 40, 42]
- [35] P. Fournier, X. Jiang, W. Jiang, S. N. Mao, T. Venkatesan, C. J. Lobb et R. L. Greene. *Thermomagnetic transport properties of  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  films : Evidence for two types of charge carriers*. *Phys. Rev. B* **56**, 14149–14156 (1997). [cf. p. 39]
- [36] H. Hamzeh. *Résolution de l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons et applications*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, (2012). [cf. p. 40]
- [37] S. Cordier. *Analyse mathématique et numérique de modèles hydrodynamiques et cinétiques issus de la physique des plasmas*. Mémoire de Maîtrise, Université Paris 6. [cf. p. 40]
- [38] L. Chaput. *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006). [cf. p. 40]
- [39] L. Andrea. *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. [cf. p. 40]
- [40] R. Menu. *Effet Seebeck, théorie et application*. *Journal de physique et de chimie des étudiants* **1**(2), 35 – 40 (2016). [cf. p. 40]
- [41] H. Smith et H. Hoagaard Jensen. *Transport Phenomena*. Oxford Science Publications, (1989). [cf. p. 40, 43]
- [42] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, (2000). [cf. p. 44]

- [43] C. Cohen-Tannoudji, J. Dalibard et F. Lalo. *La condensation de Bose-Einstein dans les gaz*. Laboratoire Kastler Brossel, (2005). [cf. p. [44](#)]
- [44] J. M. Buhmann, M. Ossadnik, T. M. Rice et M. Sigrist. *Phys. Rev. B* **87**, 035129 (2013). [cf. p. [64](#)]
- [45] J. M. Buhmann et M. Sigrist. *Phys. Rev. B* **88**, 115128 (2013). [cf. p. [64](#)]
- [46] M. Shahbazi et C. Bourbonnais. *Seebeck coefficient in correlated low-dimensional organic metals*. *Phys. Rev. B* **94**, 195153 (2016). [cf. p. [65](#)]
- [47] R. H. McKenzie. *Ginzburg-Landau theory of phase transitions in quasi-one-dimensional systems*. *Phys. Rev. B* **51**(10) (1995). [cf. p. [73](#)]